

# Bruk av elektroforese til fjerning av sulfat fra vanntrukket marinarkeologisk tre

Marte Iversen Rønning



Masteroppgave i konservering

Institutt for arkeologi, konservering og historie  
Undervisningsseksjon for konservering

Det humanistiske fakultet

UNIVERSITETET I OSLO

Høst 2009

© Marte Iversen Rønning

2009

Bruk av elektroforese til fjerning av sulfat fra vanntrukket marinarkeologisk tre.

<http://www.duo.uio.no/>

Trykk: Reprosentralen, Universitetet i Oslo

# Sammendrag

Vanntrukket tre fra marinarkeologiske miljøer har vist seg å inneholde uventete mengder reduserte svovelforbindelser, samt svovelsyre og jernforbindelser. Dette gjelder spesielt for større skipsfunn som det svenske krigsskipet Vasa (1628) og det engelske skipet Mary Rose (1545), men også for mindre funn fra marine miljøer. De ulike svovel- og jernforbindelsene fører til en nedbrytning av treet. Nedbrytningen foregår ved at de reduserte svovelforbindelsene oksideres til svovelsyre, som igjen bryter ned det vanntrukne treet ved syrehydrolyse. Jernforbindelsene i treet fungerer som en katalysator på oksideringsreaksjonene, i tillegg til at de fører til en direkte oksidering og dermed nedbrytning av treet.

Etter en gjennomgang av den gjeldende forskning på området, samt av de behandlingsmetoder som hittil er utprøvd, viser at de utprøvde behandlingsmetodene har fokusert på nøytralisering av svovelsyre, men ingen ser ut til å ha forsøkt å fjerne svovelsyren fra treet.

Basert på forsøk utført for fjerning av klorider fra vanntrukket tre ved bruk av behandlingsmetoden elektroforese, blir det i denne oppgaven testet ut om elektroforese kan anvendes til å fjerne sulfater/svovelsyre fra svovelholdig vanntrukket tre. Elektroforese er en behandling som anvender en strømkrets til å trekke ioner og ladete forbindelser ut av det materialet som behandles og mot elektrodene i elektroforeseoppsettet.

Ut fra et ønske om å finne en behandling som kan gjennomføres ved de aller fleste konserveringslaboratorier, uavhengig av ressurser, ble det forsøkt å anvende den forholdsvis enkle analysemetoden alkalimetrisk titrering for å fastlå om konsentrasjonene av svovel endret seg som en følge av elektroforesebehandlingene.

Det ble utført 5 ulike forsøk med elektroforese. 3 forsøk der variabelen var forbehandlingen, henholdsvis ingen forbehandling, forbehandling med EDTA og forbehandling med ammonium citrat, alle behandlet i en elektrolytt av springvann. I tillegg ble det testet ut bruk av EDTA og PEG som elektrolytter.

Resultatene fra forsøkene er noe motstridene, men generelt sett gir de antydninger til at metoden fungerer. Spesielt gjelder dette for bruk av EDTA som elektrolytt. Ytterligere uttesting av metoden er derimot nødvendig for å oppnå tydeligere og mer håndfaste resultater.

# Forord

Jeg vil gjerne takke kjemiker Mikkel Christensen for god hjelp med diskusjoner rundt titreringer og andre kjemiske problemstillinger underveis i arbeidet med denne masteroppgaven. Jeg vil også takke konservator Susan Braovac for hjelp med gjennomføringen av askeprøver, samt konservator Anders Helseth for hjelp i forhold til anskaffelse av materiale til eksperimentene.

Veileder for oppgaven har vært Jeremy Donald Hutchings, Førsteamanuensis ved konserveringsstudiet – (IAKH).

# Innholdsfortegnelse

1	Innledning.....	1
2	Presentasjon av teori og gjeldende kunnskap innen konservering av svovelholdig arkeologisk vanntrukket tre .....	3
2.1	Generell trestruktur .....	3
2.1.1	Struktur.....	4
2.1.2	Cellenes oppbygning .....	4
2.1.3	Celletyper .....	5
2.1.4	Kjemiske komponenter .....	6
2.1.5	Nedbrytning av vanntrukket tre.....	7
2.2	Svovelproblematikk hos vanntrukket tre .....	8
2.2.1	Problemer knyttet til svovel- og jernforbindelser i marinarkeologisk vanntrukket tre	9
2.2.2	Svovelets opprinnelse.....	11
2.2.3	Typer svovel- og jernforbindelser påvist i marinarkeologisk tre .....	12
2.2.4	Oksideringsprosesser.....	14
2.2.5	Nedbrytning som følge av oksidasjonsprosesser .....	15
2.3	Behandlinger utført på svovelholdig vanntrukket tre .....	16
2.3.1	Nøytraliserende behandlinger .....	17
2.3.1.1	Borax og natriumhydrogenkarbonat.....	17
2.3.1.2	Hydrogenkarbonat og natriumkarbonat .....	17
2.3.1.3	Ammoniakk gass .....	18
2.3.1.4	Nøytralisering ved nano-partikler .....	18
2.3.1.5	Nøytralisering ved bruk av bariumhydroksid.....	18
2.3.1.6	Nøytralisering ved bruk av natriumhydroksid .....	19
2.3.2	Kompleksdannere.....	20
2.3.2.1	EDTA .....	20
2.3.2.2	EDMA og DTPA.....	21
2.3.2.3	Ammonium citrate.....	21
2.3.3	Behandlinger som fjerner sulfater ved bruk av en strømkrets .....	22
2.3.3.1	Elektroforese .....	22
2.3.3.2	Elektrokinetisk behandling.....	22

2.4	Kvantitativ analyse .....	24
2.4.1	Avanserte analysemetoder.....	24
2.4.2	Kvantitativ analyse av svovelsyre ved alkalimetrisk titrering .....	25
2.4.3	Asking av tre .....	27
2.5	Avsluttende kommentar.....	27
3	Generell metode .....	29
3.1	Typer behandlingsmetoder som kan gjøre svovel- og jernforbindelser mindre reaktive .....	29
3.2	Behandlinger som ufarliggjør svovel .....	31
3.3	Behandlinger som fjerner svovel- og jernforbindelser .....	31
3.4	Valg av metode for eksperimentell uttesting .....	32
3.4.1	Forbehandling.....	33
3.4.2	Valg av elektrolytt.....	33
3.4.3	Alternative elektrolytter .....	34
3.4.3.1	PEG-løsning som elektrolytt .....	34
3.4.3.2	EDTA-løsning som elektrolytt .....	34
3.5	Oppsett av eksperimentene .....	35
3.6	Analysemetoder .....	35
4	Spesifikk metode – Beskrivelse av det eksperimentelle oppsett.....	37
4.1	Valg av prøvemateriale.....	37
4.2	Dokumentasjon.....	39
4.2.1	Identifikasjon av tresort.....	39
4.2.2	Kvantitativ analyse av svovelsyreinnholdet i prøvene .....	39
4.2.3	Askeprøver .....	41
4.2.4	XRD .....	43
4.2.5	Merckoquant spot-tester .....	43
4.3	Oppsett av eksperimentene .....	44
4.3.1	Forbehandlinger og elektrolytter .....	47
5	Presentasjon og diskusjon av resultater.....	48
5.1	Treidentifikasjon.....	48
5.2	Fuktighetsinnhold .....	52
5.3	Fotografering .....	53
5.4	Resultater fra analyser utført på elektrolytter og referanseløsninger .....	53

5.5	Titring av askeprøver.....	58
5.6	Resultater fra Merckoquant spot-tester.....	59
5.7	Mineralinnhold .....	61
5.8	Volt, motstand og strømførsel hos eksperimentene.....	63
5.9	XRD analyser .....	63
5.10	Sammenligning av resultatene fra de ulike analyser og undersøkelser .....	64
5.10.1	Hovedeksperiment 1 – ingen forbehandling (H1).....	64
5.10.2	Hovedeksperiment 2 – EDTA forbehandling (H2) .....	64
5.10.3	Hovedeksperiment 3, ammonium citrat forbehandling (H3) .....	65
5.10.4	Tilleggsbehandling 1 – PEG400 elektrolytt (T1).....	65
5.10.5	Tilleggsbehandling 2 – EDTA elektrolytt (T2).....	65
5.11	Generelle feilkilder .....	66
6	Konklusjon .....	68
	Litteraturliste .....	70
	Vedlegg .....	74

## Liste over figurer

Illustrasjon 1.(Scholz, 1999) .....	4
Illustrasjon 2. Trecellens oppbygning. (Dinwoodie 1989:13).....	5
Illustrasjon nr 3. (Tilgjengelig fra: <a href="http://www.fos.su.se/~magnuss/conclusions.html">www.fos.su.se/~magnuss/conclusions.html</a> ).....	6
Graf 1. Titreringskurve for titring av sterk syre med sterk base (Tissue 2000) .....	26
Graf 2. Titreringskurve for svovelsyre titrert mot natriumhydroksid. ....	27
Bilde nr 1. Forbrenningsovn anvendt til asking .....	41
Bilde nr 2. Porselensdigler plassert i klimabeholdere fylt med silicagel. ....	42
Illustrasjon 5a. Oppsett av hovedeksperimentene .....	44
Illustrasjon 5b. Oppsett av tilleggseksperimentene.....	45
Bilde 3. Oppsett av hoved- og tilleggseksperimentene. Hovedeksperimentet er til høyre i bildet .....	46
Bilde 4. Tverrsnitt (50x).....	49
Bilde 5. Tverrsnitt (50x).....	49
Bilde nr 6. Makroskopisk tverrsnitt.....	50
Bilde nr 7. Radialt snitt 50x .....	51
Bilde nr 8. Tangentialt snitt 50x.....	51
Graf 3. Svovelinhold i elektrolytter dag 1-10 .....	55
Graf 4. Svovelinhold i elektrolytter, dag 5-10 .....	55
Graf/stolpediagram 5 - Sulfatinhold i askeprøver .....	58
Bilde nr 9. Askeprøver etter brenning, før titring. ....	62

## Liste over tabeller

Tabell nr	Side
1 – Fuktighetsinnhold	52
2 – Svovelsyreinnhold elektrolytter	54
3 - Forskjell mellom start og sluttkonsentrasjoner	56
4 - Sammenligning med referanseløsninger	57
5 - Svovelkonsentrasjon i askeprøver	58
6 – Merckoquant	59
7- Mineralinnhold	61
8 - Volt, motstand og strømførsel hos eksperimentene	63



# 1 Innledning

I løpet av det siste tiåret har det blitt rapportert om uventede mengder reduserte svovelforbindelser i vanntrukket tre fra marinarkeologiske miljøer (Sandstrøm m.fl 2002; Sandstrøm m.fl 2005; Fors og Sandstrøm 2006). Dette gjelder spesielt for treverket i det svenske krigsskipet Vasa (1628), der problemer med saltutfellinger ble oppdaget i løpet av 2000. Undersøkelser viste at det dreide seg om jernsulfat salter. Ytterligere undersøkelser av treet har vist det inneholder uventete mengder reduserte svovelforbindelser, samt svovelsyre. Etter denne oppdagelsen har det blitt påvist unormale mengder reduserte svovelforbindelser også hos andre skip fra marinarkeologiske miljøer, som Mary Rose (Portsmouth, England) og Batavia (Western Australian Maritime Museum) (Huisman 2009:577).

De reduserte svovelforbindelsene fører til en nedbrytning av det vanntrukne treet ved at de oksideres til blant annet svovelsyre. Svovelsyren bryter deretter ned treet ved syrehydrolyse (Huisman 2009:577) (for mer informasjon se kapittel 2.2). Denne svovelproblematikken fører til problemer i forhold til konservering og bevaring av svovelholdig vanntrukket tre, fordi produksjonen av svovelsyre vil vedvare om ikke tiltak settes inn for å stanse eller redusere de prosessene som foregår i treet.

Det har blitt gjennomført en del forsøk på ulike behandlingsmetoder for å redusere eller stanse de svovelrelaterte problemene (se kapittel 2.3), men ingen av metodene har ført til en endelig løsning på problemet. Dette er derfor et felt hvor uttesting av nye behandlingsmetoder kan bidra til å utelukke eller trekke fram mulige løsninger på et omfattende problem innen konservering av vanntrukket arkeologisk tre.

Basert på gjeldende teori og kunnskap om svovelproblematikken, samt tidligere utprøvde behandlinger, vil det derfor i denne oppgaven gjennomføres eksperimentelle forsøk på å fjerne svovelsyre fra vanntrukket tre ved bruk av elektroforese som behandlingsmetode. Fordi svovelholdig vanntrukket arkeologisk tre befinner seg ved både store og små konserveringslaboratorier settes det som et mål at behandlingsmetoden og de analysemetodene den avhenger av kan gjennomføres uten bruk av meget avansert og lite tilgjengelig utstyr. Utvikling av metode og framgangsmåte for eksperimentene vil basere seg på følgende problemstilling:

*Kan elektroforese anvendes til å fjerne eller redusere svovelsyren i svovelholdig vanntrukket tre? Og kan enkle analysemetoder inkluderes som en del av denne behandlingsmetoden, slik at den er lettere tilgjengelig for et større antall konserveringslaboratorier?*

I det neste kapittelet følger en gjennomgang av gjeldende teori og forskning innen konservering av svovelholdig vanntrukket tre. Det vil også gis en gjennomgang av behandlingsmetoder som tidligere er blitt utprøvd på svovelholdig vanntrukket tre. Deretter følger en gjennomgang av forskningsmetoden for de eksperimentelle forsøkene utført i denne oppgaven, hvor blant annet valget av elektroforese som behandlingsmetode underbygges. Så følger et kapittel som tar for seg den spesifikke metoden i forsøkene, der konkrete valg i forhold til blant annet oppsett av eksperimentene gjennomgås. I de siste kapitlene presenteres og vurderes resultatene fra eksperimentene, før oppgaven avsluttes med en konklusjon som oppsummerer hvorvidt spørsmålene gitt i problemstillingen kan anses som besvarte i forhold til de resultatene som ble oppnådd.

## **2 Presentasjon av teori og gjeldende kunnskap innen konservering av svovelholdig arkeologisk vanntrukket tre**

Marinarkeologisk tre har vist seg å inneholde ulike typer svovel- og jernforbindelser som en følge av bevaringsforholdene på havbunnen (Fors 2008:35). Forbindelsene fører til nedbrytning av treet og er derfor problematisk for konservering og bevaring av materialet. I dette kapittelet gis en kort gjennomgang av struktur og kjemisk sammensetning av materialet tre, samt en oversikt over vanlige nedbrytningsprosesser hos vanntrukket tre. Kapittelet gir også en detaljert gjennomgang av svovelproblematikken knyttet til marinarkeologisk vanntrukket tre. Gjennomgangen vil ta for seg opprinnelsen til svovel og jernforbindelser i treet, og gi en oversikt over hvilke typer forbindelser som har blitt påvist i treet ved ulike analyser. Videre presenteres oksidasjonsprosessene for de ulike forbindelsene når disse kommer i kontakt med oksygen, og hvordan disse fører til en nedbrytning av det vanntrukne treet.

Det har blitt gjort en del forsøk på å nøytralisere svovelsyren i marinarkeologisk tre, samt forsøk på å fjerne jernforbindelser. Disse forsøkene vil redegjøres for i kapittel 2.3. Her vil også metoden elektroforese introduseres, en metode som har blitt anvendt til fjerning av klorider hos vanntrukket tre (La Baume 1989), men som i denne oppgaven kommer til å anvendes i forsøk på fjerning av sulfater.

Tilslutt gis en teoretisk bakgrunn for bruk av alkalimetrisk titrering til kvantitativ analyse av sulfatinnhold i behandlingsløsninger og askede treprøver.

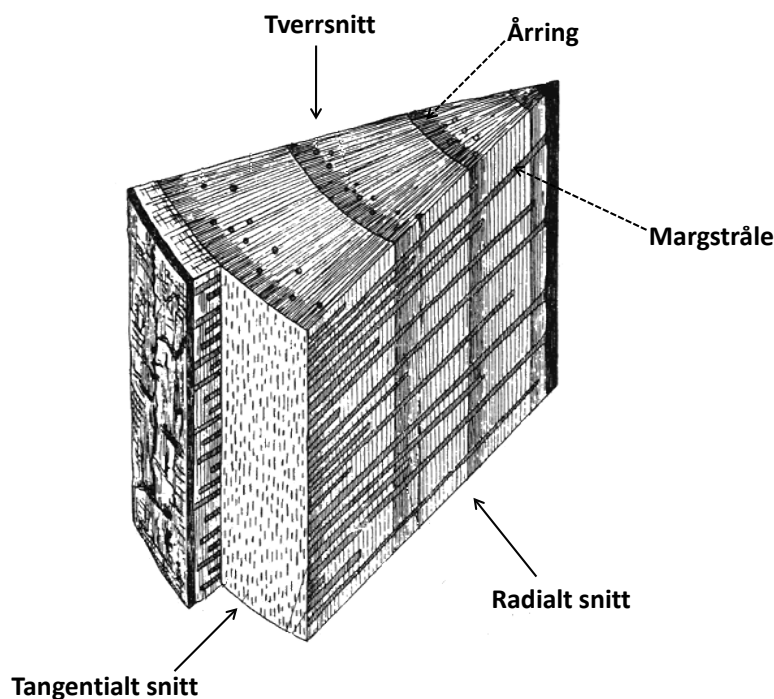
### **2.1 Generell trestruktur**

Under presenteres en kort oversikt over trestruktur, kjemiske komponenter og nedbrytning hos tre. Gjennomgangen gir nødvendig bakgrunnsinformasjon for å forstå nedbrytningsprosesser som er en følge av svovel- og jern i tre, samt hvor i treet disse forbindelsene befinner seg, og videre hvordan ulike behandlingsmetoder fungerer. Gjennomgangen presenteres fra en makroskopisk til en mikroskopisk skala.

### 2.1.1 Struktur

Tre består av bark (døde beskyttende celler), vekstlag (kambium)(levende celler som deler seg), yteved og kjerneved. Yteveden består for det meste av døde celler, bortsett fra transportceller som står for transport av vann og næringsstoffer, og lagringsceller som lagrer næringsstoffer. Kjerneveden består av bare døde celler, og har en avstivende funksjon i treet (Fors2008:9).

På grunn av treetts uhomogene sammensetning når det kommer til de ulike typer celler (transport-, lagrings- og avstivningsceller) og deres orientering i forhold til vekstretning, samt forskjeller i yteved og kjerneved, har tre anisotropiske egenskaper. Egenskapene kommer til uttrykk i forhold til treetts 3 snitt: tverrsnitt, tangentialt og radiale snitt. Disse er markert på illustrasjon 1.



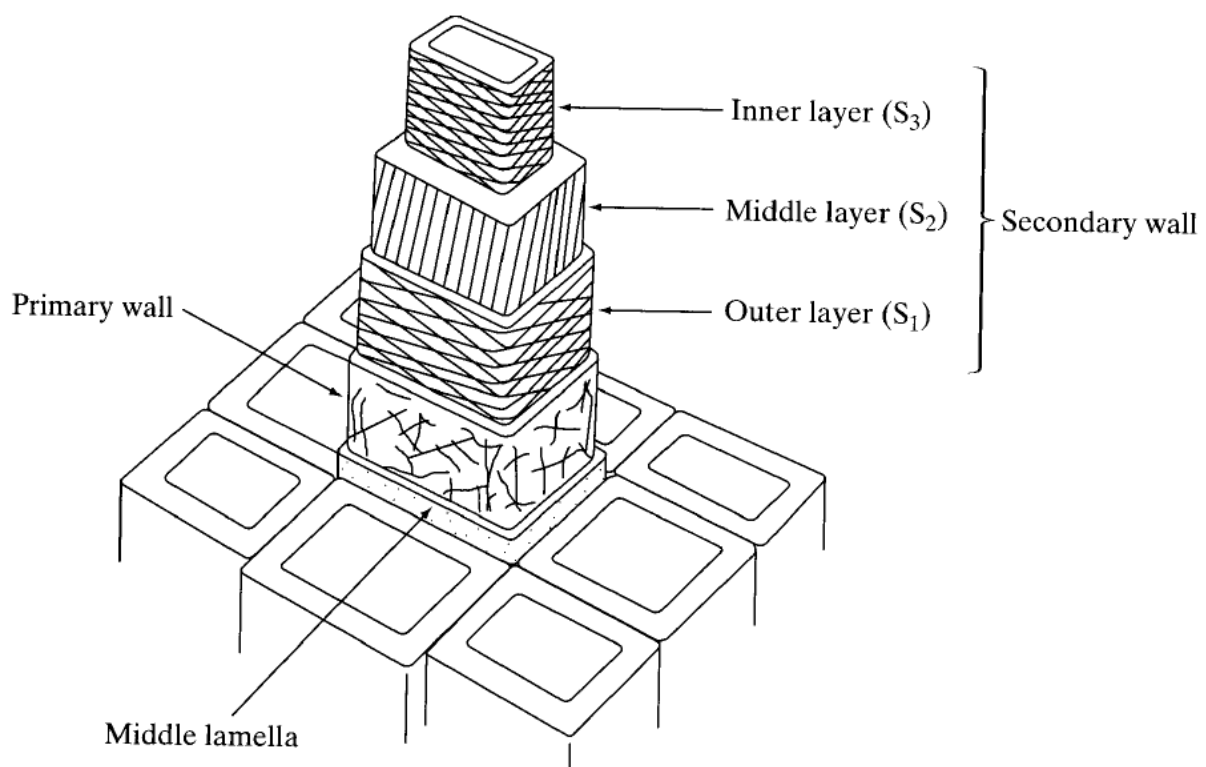
Illustrasjon 1.(Scholz, 1999)

### 2.1.2 Cellenes oppbygning

Struktur og kjemisk sammensetning (se kapittel 2.1.4) er den samme hos alle de ulike typene treceller (Jørgensen 1989:38). Hovedsakelig består cellene av en cellevegg som omslutter et tomrom kalt lumen. Celleveggen kan deles inn 2 lag, der det ytre laget kalles primærvegg, det

indre kalles den sekundærvegg. Sekundærveggen deles videre inn i 3 lag: S1, S2 og S3 (mot lumen). S2-laget har en tykkelse på 1-5 $\mu\text{m}$ , mens S1 og S3 kun har en tykkelse på 0,1-0,3 $\mu\text{m}$  (Jørgensen 1989:38). Lagene i sekundærveggen er oppbygget av mikrofibriller som er organisert på ulike måter hos de tre lagene. Hos lagene S1 og S3 har de form som flate helikser som er satt sammen til lameller (tynne skiver). Orienteringen hos heliksene varierer mellom lamellene, noe som gir en krysset struktur og slik bidrar til å gi cellen kompresjonsstyrke. Hos S2 er også mikrofibrillene satt sammen i lameller, og de har en spiralform. Formen bidrar til å gi treet styrke i lengderetningen, samt strekkstyrke (Unger m.fl. 2001:13).

Mellom cellene befinner midtlamellen seg. Midtlamellen ligger utenpå primærveggen og fyller ut mellomrommet mellom cellene, og er slik felles mellom naboceller (se illustrasjon 2) (Unger 2001:14).



Illustrasjon 2. Trecellens oppbygning. (Dinwoodie 1989:13)

### 2.1.3 Celletyper

Celletyper varierer noe mellom bartrær og løvtrær. I de eksperimentene som gjennomføres i denne oppgaven er det anvendt tre som er identifisert som eik (se kapittel 5.1). Analyser utført på svovelholdig tre fra skipene Vasa og Mary Rose er også for det meste utført på prøver av

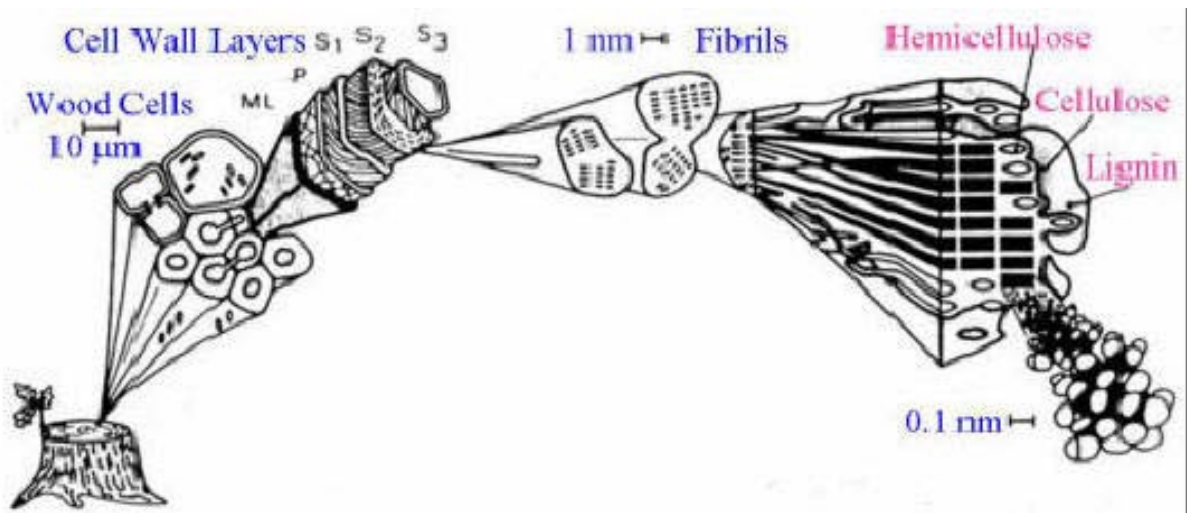
eik (Fors 2008:41-44,47). Det gis derfor kun en gjennomgang av de vanligste celletypene hos løvtrær (som eik), og ikke for bartrær.

Tre er sammensatt av ulike typer celler. For løvtrær er de vanligste cellene i lengderetningen (rot til topp) vedrør og vedfibrer. Vedrørene er transportceller som transporterer vann og mineraler. Vedrørene kan anvendes som et diagnostisk kjennetegn ved identifisering av tresorter fordi deres plassering og diameter varierer innen en årring, en karakteristikk som best kan studeres på et tverrsnitt. Vedfibrer er celler som stiver av treet, og utgjør 50-70 % av vedmassen. I loddrett retning er de viktigste cellene margstråler (se illustrasjon nr 1).

Margstrålene fungerer som lagringsceller for treet's næringsstoffer. Margstrålene kan best sees på et tverrsnitt av tre, der de løper radiallyt ut fra margin (treet's sentrum) (Jørgensen 1989:21-24).

#### 2.1.4 Kjemiske komponenter

Tre er hovedsakelig satt sammen av cellulose, hemicellulose og lignin. Cellulose og hemicellulose er polysakkarider (polymere karbohydrater), som består av enkle sukkerarter. Holocellulose (som er en fellesbetegnelse for cellulose og hemicellulose) utgjør 65-70 % av treet's tørrvekt, og er strukturelle komponenter i treet (Unger m.fl. 2001:16; Rowell m.fl. 2005:37,40).



Illustrasjon nr 3. (Tilgjengelig fra: [www.fos.su.se/~magnuss/conclusions.html](http://www.fos.su.se/~magnuss/conclusions.html))

Cellulose er oppbygget av glukoseenheter, som danner lange ugrenete kjeder/polymerer. Kjedene bindes til hverandre ved hydrogenbindinger slik at det dannes fibriller (se illustrasjon 3). Fibrillene bindes videre til hverandre slik at det dannes cellulosefibre (Jørgensen 1989:11-12). Cellulose er hovedbestanddelen (70 %) i

sekundærveggen i trecellene, og utgjør en liten del av primærveggen (10 %) (Jørgensen 1989:39).

Hemicellulose består av ulike typer sukkerenheter, og danner korte kjeder med forgreninger. Sammenlignet med cellulose er hemicellulose løselig i alkaliske løsninger, samt brytes lettere ned ved syrehydrolyse (Unger m.fl. 2001:17; Rowell m.fl. 2005:40). Hemicellulose befinner seg mellom cellulosekjedene, og fungerer som et stabiliserende tredimensjonalt nettverk for cellulosen. Primærveggen og sekundærveggen i cellene består av henholdsvis 20 og 25 % hemicellulose (Jørgensen 1989:13,39).

Lignin har en aromatisk tredimensjonal polymer struktur (Unger m.fl 2001:16; Jørgensen 1989:15), og danner, som hemicellulose, et stabiliserende tredimensjonalt nettverk i treets cellevegger. Lignin er den komponenten som gir treet stivhet og gir høy kompresjonsstyrke (Jørgensen 1989:15). I forhold til nedbrytning er det er for det meste motstandsdyktig mot syrehydrolyse, men brytes ned ved oksidasjon (Unger m.fl. 2001:18-19). Totalt lignininnhold i løvtrær ligger på 18-25 % (Rowell m.fl. 2005:43). 70 % av cellenes primærvegg består av lignin, 5 % av sekundærveggen, og hele 95 % av midtlamellen (Jørgensen 1989:39). Samlet sett er det lignininnholdet i S2 (på grunn av dens størrelse), cellehjørnene, midtlamellen og primærveggen som utgjør størstedelen av det totale lignininnholdet i tre, men også S3 har et forholdsvis høyt lignininnhold (Fors 2008:17).

### **2.1.5 Nedbrytning av vanntrukket tre**

Arkeologisk vanntrukket tre kan defineres som tre der alle celler og trevev er fylt med vann i stedet for luft. Innen arkeologi utvides ofte denne definisjonen til å inkludere den kjemiske nedbrytningen ved mikroorganismer som foregår i bevaringsmiljøet, og fører til en fysisk svekkelse og nedbrytning av selve trestrukturen (Christensen 1970:10; Grattan 1987:55).

Vanntrukket tre brytes først og fremst ned som en følge av mikrobiologiske prosesser. Organismer som angriper treet omfatter insekter, sopp, råte, marine borere og bakterier, og disse bryter ned strukturelle komponenter i treet slik at det mister sin mekaniske styrke og blir mer porøst. De angripende organismene er ofte spesialisert til å bryte ned en av de 3 kjemiske hovedkomponentene i tre, cellulose, hemicellulose og lignin. Lignin er den mest motstandsdyktige komponenten, og fungerer som et beskyttende lag mot enzymer fra mikroorganismer (Fors 2008:17). Dette fører til at ligninet brytes ned sist, mens nedbrytningsprosessen starter med hemicellulose og deretter cellulose (Unger m.fl. 2001:19).

I tillegg til mikrobiologisk nedbrytning brytes vanntrukket tre ned kjemisk ved hydrolyse. Hydrolyse vil si at kjemiske komponenter i treet reagerer med vannmolekyler, slik at komponentene brytes ned til mindre molekyler. Hydrolyse er i seg selv en langsom reaksjon, men katalyseres ofte av syrer og baser (syrehydrolyse og basehydrolyse) (Bariyanga 2009).

Den raskere nedbrytningen av holocellulose i forhold til lignin, kommer også av at holocellulose kan brytes ned ved syrehydrolyse, både med og uten tilgang på oksygen, og vil derfor brytes ned selv i anaerobe miljøer. Lignin brytes derimot ikke ned ved hydrolyse, og generell nedbrytning av lignin er avhengig av tilgang på oksygen, noe som fører til at det ikke brytes ned i anaerobe miljøer (Unger m.fl. 2001:19). Lignin kan derimot gjennomgå endringer om det utsettes for sure miljøer (Almkvist 2008:23).

I forhold til valg av behandling for vanntrukket tre er det viktig å vite hvordan treet reagerer på sure og basiske løsninger. Generelt sett vil tre brytes ned ved kontakt med syrer og baser, men graden av nedbrytning avhenger blant annet av type syre eller base, konsentrasjon og eksponeringstid. Tre nedbrytes som regel lettere av basiske løsninger enn av sure løsninger (Unger m.fl. 2001:43). Basiske løsninger fører til en nedbrytning av hemicellulose og lignin, og langvarig eksponering (over 60 dager) ved høye konsentrasjoner vil føre til tap av mekanisk styrke og mindre motstandsdyktighet mot mikrobiologiske organismer. Sure løsninger fører til nedbrytning ved hydrolyse ved langvarig eksponering, noe som også kan forekomme i anaerobe bevaringsforhold. Generelt sett er løvtrær mindre motstandsdyktige mot nedbrytning av syrer og baser fordi løvtrær har et lavere lignininnhold og et høyere innhold av hemicellulose enn bartrær (Unger m.fl. 2001:43-44).

## **2.2 Svovelproblematikk hos vanntrukket tre**

Arkeologisk vanntrukket tre kan defineres som tre der alle celler og trevev er fylt med vann i stedet for luft. Innen arkeologi utvides ofte denne definisjonen til å inkludere den kjemiske nedbrytningen ved mikroorganismer som foregår i begravningsmiljøet, og fører til en fysisk svekkelse og nedbrytning av selve trestrukturen (Christensen 1970:10; Grattan 1987:55).

Vanntrukket tre brytes først og fremst ned som en følge av mikrobiologiske prosesser.

Organismer som angriper treet omfatter insekter, sopp, råte, marine borere og bakterier, og disse bryter ned strukturelle komponenter i treet slik at det mister sin mekaniske styrke og blir mer porøst. De angripende organismene er ofte spesialisert til å bryte ned en av de 3 kjemiske hovedkomponentene i tre, cellulose, hemicellulose og lignin. Lignin er den mest



motstandsdyktige komponenten, og fungerer som et beskyttende lag mot enzymer fra mikroorganismene (Fors 2008:17). Dette fører til at ligninet brytes ned sist, mens nedbrytningsprosessen starter med hemicellulose og deretter cellulose (Unger m.fl. 2001:19).

I tillegg til mikrobiologisk nedbrytning brytes vanntrukket tre ned kjemisk ved hydrolyse. Hydrolyse vil si at kjemiske komponenter i treet reagerer med vannmolekyler, slik at komponentene brytes ned til mindre molekyler. Hydrolyse er i seg selv en langsom reaksjon, men katalyseres ofte av syrer og baser (syrehydrolyse og basehydrolyse) (Bariyanga 2009).

Den raskere nedbrytningen av holocellulose i forhold til lignin, kommer også av at holocellulose kan brytes ned ved syrehydrolyse, både med og uten tilgang på oksygen, og vil derfor brytes ned selv i anaerobe miljøer. Lignin brytes derimot ikke ned ved hydrolyse, og generell nedbrytning av lignin er avhengig av tilgang på oksygen, noe som fører til at det ikke brytes ned i anaerobe miljøer (Unger m.fl. 2001:19). Lignin kan derimot gjennomgå endringer om det utsettes for sure miljøer (Almkvist 2008:23).

I forhold til valg av behandling for vanntrukket tre er det viktig å vite hvordan treet reagerer på sure og basiske løsninger. Generelt sett vil tre brytes ned ved kontakt med syrer og baser, men graden av nedbrytning avhenger blant annet av type syre eller base, konsentrasjon og eksponeringstid. Tre nedbrytes som regel lettere av basiske løsninger enn av sure løsninger (Unger m.fl. 2001:43). Basiske løsninger fører til en nedbrytning av hemicellulose og lignin, og langvarig eksponering (over 60 dager) ved høye konsentrasjoner vil føre til tap av mekanisk styrke og mindre motstandsdyktighet mot mikrobiologiske organismer. Sure løsninger fører til nedbrytning ved hydrolyse ved langvarig eksponering, noe som også kan forekomme i anaerobe bevaringsforhold. Generelt sett er løvtrær mindre motstandsdyktige mot nedbrytning av syrer og baser fordi løvtrær har et lavere lignininnhold og et høyere innhold av hemicellulose enn bartrær (Unger m.fl. 2001:43-44).

### **2.2.1 Problemer knyttet til svovel- og jernforbindelser i marinarkeologisk vanntrukket tre**

Arkeologisk vanntrukket tre kan defineres som tre der alle celler og trevev er fylt med vann i stedet for luft. Innen arkeologi utvides ofte denne definisjonen til å inkludere den kjemiske nedbrytningen ved mikroorganismer som foregår i begravningsmiljøet, og fører til en fysisk svekkelse og nedbrytning av selve trestrukturen (Christensen 1970:10; Grattan 1987:55).

Vanntrukket tre brytes først og fremst ned som en følge av mikrobiologiske prosesser. Organismer som angriper treet omfatter insekter, sopp, råte, marine borere og bakterier, og disse bryter ned strukturelle komponenter i treet slik at det mister sin mekaniske styrke og blir mer porøst. De angripende organismene er ofte spesialisert til å bryte ned en av de 3 kjemiske hovedkomponentene i tre, cellulose, hemicellulose og lignin. Lignin er den mest motstandsdyktige komponenten, og fungerer som et beskyttende lag mot enzymer fra mikroorganismene (Fors 2008:17). Dette fører til at ligninet brytes ned sist, mens nedbrytningsprosessen starter med hemicellulose og deretter cellulose (Unger m.fl. 2001:19).

I tillegg til mikrobiologisk nedbrytning brytes vanntrukket tre ned kjemisk ved hydrolyse. Hydrolyse vil si at kjemiske komponenter i treet reagerer med vannmolekyler, slik at komponentene brytes ned til mindre molekyler. Hydrolyse er i seg selv en langsom reaksjon, men katalyseres ofte av syrer og baser (syrehydrolyse og basehydrolyse) (Bariyanga 2009).

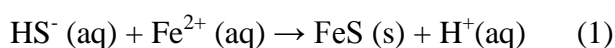
Den raskere nedbrytningen av holocellulose i forhold til lignin, kommer også av at holocellulose kan brytes ned ved syrehydrolyse, både med og uten tilgang på oksygen, og vil derfor brytes ned selv i anaerobe miljøer. Lignin brytes derimot ikke ned ved hydrolyse, og generell nedbrytning av lignin er avhengig av tilgang på oksygen, noe som fører til at det ikke brytes ned i anaerobe miljøer (Unger m.fl. 2001:19). Lignin kan derimot gjennomgå endringer om det utsettes for sure miljøer (Almkvist 2008:23).

I forhold til valg av behandling for vanntrukket tre er det viktig å vite hvordan treet reagerer på sure og basiske løsninger. Generelt sett vil tre brytes ned ved kontakt med syrer og baser, men graden av nedbrytning avhenger blant annet av type syre eller base, konsentrasjon og eksponeringstid. Tre nedbrytes som regel lettere av basiske løsninger enn av sure løsninger (Unger m.fl. 2001:43). Basiske løsninger fører til en nedbrytning av hemicellulose og lignin, og langvarig eksponering (over 60 dager) ved høye konsentrasjoner vil føre til tap av mekanisk styrke og mindre motstandsdyktighet mot mikrobiologiske organismer. Sure løsninger fører til nedbrytning ved hydrolyse ved langvarig eksponering, noe som også kan forekomme i anaerobe bevaringsforhold. Generelt sett er løvtrær mindre motstandsdyktige mot nedbrytning av syrer og baser fordi løvtrær har et lavere lignininnhold og et høyere innhold av hemicellulose enn bartrær (Unger m.fl. 2001:43-44).

## 2.2.2 Svovelets opprinnelse

Som vist over er svovelinnhold i vanntrukket tre et generelt problem hos mange skip fra marinarkeologiske miljøer. Problemet viser seg å være en konsekvens av et anaerobt marint bevaringsmiljø (Fors 2008:35). De anaerobe forholdene på havbunnen kommer av at bakterier i vannet forbruker oksygen til å bryte ned organisk materiale. Bakteriene vil etter en tid forbruke det meste av oksygenet i vannet og dermed skape anaerobe forhold (Huisman 2009:582). Under slike forhold finnes det bakterier som anvender sulfat fra sjøvannet i stedet for oksygen til nedbrytning av organisk materiale. Disse svovelreducerende bakteriene reduserer sulfat til hydrogensulfid ( $\text{H}_2\text{S}$  (aq)) som forblir løst i vannet som  $\text{HS}^-$  ioner (Fors 2008:22). Sjøvannet med  $\text{HS}^-$  ioner trenger så inn i marinarkeologisk treverk der de reagerer med aktive lignin-komponenter, og det dannes organiske svovelforbindelser i treet (Fors 2008:27,72).

Hydrogensulfidet i sjøvannet binder seg også til jern(II)ioner. Jern(II)ionene kommer fra korroderte jerngjenstander (Fors og Sandstrøm 2005:410). Undersøkelser utført av Fors viser at oksygennivået i vannet rundt Vasa-skipet i perioder, spesielt tidlig i nedbrytningsprosessen, har vært høyt nok til at jernbolter i treverket har oksidert/rustet (2008:27). Jern(II)ioner kommer også fra sedimentene i havbunnen, der Fe(III) mineraler reduseres av bakterier til Fe(II)ioner som deretter befinner seg løst i sjøvannet (Huisman 2009:582). Jern(II)ioner i sjøvannet reagerer med  $\text{HS}^-$  ioner slik at det dannes uorganiske jernsulfider (se reaksjonsligning 1) (Huisman 2009:582).



Jernsulfidene befinner seg som løse partikler inne i treet (i motsetning til de organiske svovelforbindelsene som er bundet til ligninet i treet) (Sandstrøm m.fl. 2005:14165). Mengden jernsulfider og organiske svovelforbindelser som dannes avhenger av treets nedbrytningsgrad og konsentrasjonene av hydrogensulfid og jern(II)ioner fra sedimenter og korroderende jern (Sandstrøm m.fl. 2005:14167-14168). Som nevnt over (2.1.5) kan vanntrukket tre brytes ned av blant annet sopp, råte og bakterier. De ytre lagene av Vasaskipets trevirke er nedbrutt av erosjonsbakterier. (Dette er bakterier som bryter ned cellulosen i treets cellevegger, men ikke har noen effekt på den ligninrike midtlamellen. Nedbrytningen er uhomogen (Fors 2008:19).) Denne nedbrytningen gjør det lettere for hydrogensulfid og jernsulfider å trenge inn i trestrukturen. Dette har igjen ført til en

uhomogen fordeling av svovel og jernforbindelser i treet, der de største konsentrasjonene befinner seg i de ytre lagene av treet (Sandstrøm m.fl. 2005:14165; Huisman 2009:585-586). For skipet Mary Rose er svovel- og jernfordelingen mer homogen, noe som trolig kommer av at erosjonsbakterier har ført til en kraftig nedbrytning som går dypt inn i treverket (Fors 2008:19).

De organiske svovelforbindelsene som dannes i treet er hovedsakelig thiol, som er forbindelser som inneholder den funksjonelle gruppen S-H, svovel-hydrogen binding (Fors 2008:50), samt disulfider (forbindelser med disulfidbindinger R-S-S-R) (Fors 2008:38). Forbindelsene befinner seg i de lignin-rike delene av treet, spesielt i midt-lamellene og i celle-hjørnene (Fors 2008:58).

Som vist i kapittel 2.1.5 er det de lignin-rike delene i treet som naturlig sett er de mest motstandsdyktige mot nedbrytning. Det faktum at de organiske svovelforbindelsene befinner seg i disse områdene, kan tyde på at det er en fare for at ligninet lettere brytes ned, og at trets totale struktur også brytes raskere ned. På den andre siden er lignin motstandsdyktig mot hydrolyse, og til en viss grad mot sure miljøer (det rapporteres at lignin kun endres) (Almkvist 23:2008). Dette er et område som ikke ser ut til å ha blitt undersøkt, da det ikke har lyktes å finne litteratur som har undersøkt hvorvidt lignin brytes ned av svovelforbindelser.

De jernsulfidforbindelsene som finnes i treet fra Vasa er hovedsakelig identifisert som pyritt ( $\text{FeS}_2$ ) og pyrrhotite ( $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ , jernsulfid med variabelt jerninnhold,  $x=0-0,2$ ) (Fors 2008:38,50). Undersøkelser utført på skipsvrakene *Roompot* og *Ventjager* viste høy konsentrasjon av jernsulfider i nærheten av jerngjenstander (spiker, nagler og lignende), og en noe lavere konsentrasjon i trets overflate. Undersøkelsene viste videre at jernsulfidene har trengt inn i treet gjennom vedrør, sprekker og porer i treet (Huisman 2009:586).

### **2.2.3 Typer svovel- og jernforbindelser påvist i marinarkeologisk tre**

Analyser av det totale svovelinnholdet i treprøver fra Vasa viste høyest konsentrasjon, 1 % (masse), i de ytre 1-2 cm av treet. Innen denne sonen var konsentrasjonen høyest noen få mm nedenfor treoverflaten (Fors 2008:53,56). Konsentrasjonen i de indre delene av treet hadde en total svovelkonsentrasjon på 0,1 % (masse), noe som ligger opp mot de naturlige svovelkonsentrasjoner i nytt tre (Fors 2008:56). Analyser utført på tre fra skipet *Mary Rose* viser en total svovelkonsentrasjon på 0,5 – 1,5 % (masse), og svovelet er her fordelt mer homogent i hele materialet enn hos Vasas tre (Fors 2008:55), noe som samsvarer med graden av nedbrytning fra erosjonsbakterier (Fors 2008:19).

Analysene viste også et totalt jern-innhold på rundt 2 % (masse) i treet fra Vasa. Det meste av jernet befinner seg i treets overflate (rundt 1,5 % (masse)). I tillegg til jern fra sedimenter i havbunnen og de opprinnelige korroderte jernboltene, avspeiler den totale jernkonsentrasjonen korrosjonsprodukter fra jernbolter, belagt med epoksy eller sink, som ble innsatt i 1961, og som i senere tid har begynt å korrodere (Fors 2006:57). Det totale jerninnholdet i treet hos Mary Rose varierer opp mot flere masseprosent (Sandstrøm m.fl. 2005:14166).

Treprøver fra Vasa har blitt analysert med en spektroskopisk teknikk kalt *x-ray absorption near-edge structure (XANES)* for å finne de ulike typer svovelforbindelser som er tilstede i treet. Analysene viste innhold av reduserte svovelforbindelser som thiolater (-SH grupper), disulfider (R-S-S-R), svovel (S), samt pyritt ( $\text{FeS}_2$ ) og pyrrhotite ( $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ ). Av oksiderte svovelforbindelser ble det påvist sulfater ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), sulfoksider ( $\text{R}_2\text{S}=\text{O}$ ), og sulfonater ( $\text{SO}_3^-$ ) (Fors 2008:38).

Prøver utført med røntgen fotoelektron spektroskopi (XPS)(også kalt elektron spektroskopi for kjemisk analyse (ESCA)) på prøver fra Vasa viser at sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) for det meste befinner seg i treets overflate (Fors 2008:51). Reduserte svovelforbindelser dominerer derimot lenger inn i trevirket, noe som sammenfaller med mindre tilgang på oksygen dypere inn i treet (Fors 2008:51). Kjerneprøver analysert med samme metode på tre fra Vasa viser at jern befant seg i hele prøven, men i varierende konsentrasjoner (Fors 2008:51).

Saltene på overflaten av Vasas trevirke ble analysert med XRD, og analysene viste at det hovedsakelig dreide seg om sulfater som natrojarosite ( $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), gips(gypsum)( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), melanterite ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), svovel ( $\text{S}_8$ ) (Fors 2008:29-30) og rozenite ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (Fors og Sandstrøm 2006:400-401).

Alle de overnevnte analysene viser at svovelsammensetningen i vanntrukket marinarkeologisk tre er sammensatt, og ikke homogen verken innen treet, eller mellom tre fra ulike marine miljøer. Analysene av tre fra Vasa viser at sulfater og jernforbindelser for det meste befinner seg i treets ytre lag. For Mary Rose er fordelingen av svovelforbindelser homogen, men jerninnholdet varierende. Denne forskjellen kan forklares ut fra at treet fra Mary Rose er mer nedbrutt, og forbindelsene lettere kan trekke inn i treet. Ut fra dette kan det muligens antas at ved forsøk på å fjerne sulfat og jernforbindelser ved behandling vil ikke grad av nedbrytning være en avgjørende faktor, da forbindelsene lettere kan nås (av for eksempel behandlingsløsninger) dypt inne i treet hos meget nedbrutt tre (fordi det er mer porøst). Og for mindre nedbrutt tre vil sulfater og jernforbindelser hovedsakelig befinne seg i

de ytre lagene av treet, slik at behandlingen ikke har behov for å trekke like langt ned. Hvis denne hypotesen er korrekt vil det bety at tre av ulik nedbrytningsgrad og svovel- og jernfordeling kan behandles med samme metode.

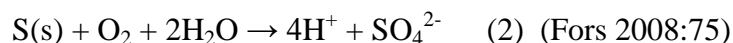
## 2.2.4 Oksideringsprosesser

Problemet med svovel- og jerninnhold i marinarkeologisk vanntrukket tre, er at når treet kommer i kontakt med oksygen (etter heving eller som en følge av endringer i bevaringsmiljøet på havbunnen), oksideres svovelforbindelsene i treet (sulfidene) til sulfater og svovelsyre. Svovelsyren fører til en nedbrytning av cellulosen i treet ved syrehydrolyse, slik at trets mekaniske styrke svekkes (Sandstrøm m.fl. 2005:14165; Fors og Sandstrøm 2005:411). Jerninnholdet i treet fungerer som en katalysator for oksideringen av sulfider, samtidig som det fører til en direkte oksidasjon og dermed nedbrytning av cellulosen i treet (Sandstrøm m.fl. 2005:14169; Fors 2008:66; Iversen 2009:493).

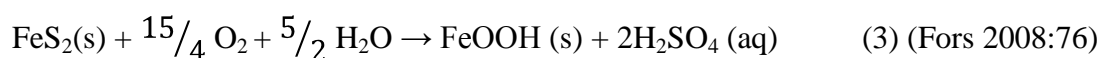
Tilstedeværelsen av organiske svovelforbindelser og jernsulfider uorganiske jernsulfidforbindelser i treet viser at oksideringen av svovel følger to ulike prosesser. Thioler (organiske svovelforbindelser) oksideres til disulfider, sulfoksider og sulfoner, og ender opp som sulfonater. Denne prosessen avhenger av tilgang på oksygen over lengre tid.

Jernsulfider brytes ned som en følge av oksideringen slik at det dannes svovel (S) som et biprodukt. Sulfonater og svovel (S) oksideres deretter videre til sulfater og svovelsyre (Fors 2008:39).

Oksidasjonen av svovel (S) til sulfat foregår ved reaksjon 2:



Reaksjonen over skjer vanligvis over lang tid, men katalyseres i treet av jernionene (Fors 2008:75). Jernsulfider vil derimot lett oksidere ved tilgang på oksygen (Fors 2008:75) etter reaksjon 3:

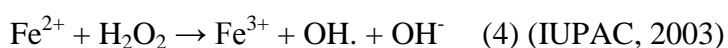


### 2.2.5 Nedbrytning som følge av oksidasjonsprosesser

Svovelsyre i vanntrukket tre vil være problematisk for bevaringen av treet fordi svovelsyren fører et høyt innhold av syre i treet (lav pH), som igjen fører til en nedbrytning av cellulosekjedene i treet ved syrehydrolyse (Fors 2008:77; Sandstrøm m.fl. 2005:14165; Fors og Sandstrøm 2005:411).

Jern er problematisk for bevaring av vanntrukket tre for det første fordi jernsulfider lett oksideres til svovelsyre i et fuktig miljø (se reaksjon nr 3) (noe som ofte er tilfellet med PEG-behandlet tre fordi spesielt lavmolekylær PEG er hygroskopisk) (Fors 2008:65,73). Analyser av Vasas trevirke indikerer at treets syreinnhold hovedsakelig kommer fra oksidasjon av jernsulfider (Sandstrøm m.fl. 2005:14168; Fors 2008:59,75). Svoelet fra de organiske svovelforbindelsene er trolig mindre reaktive fordi de er beskyttet i de lignin-rike delene av treet (Fors 2008:59).

For det andre er jern problematisk i forhold til bevaring av vanntrukket tre fordi jern fungerer som en katalysator for oksidasjonsreaksjoner. Jern kan katalysere en direkte oksidasjon av cellulosen i treet, samt av PEG. Oksidasjonen foregår ved en Fenton reaksjon, der jernioner katalyserer produksjonen av svært reaktive hydroksylradikaler (OH) etter reaksjon 4 (IUPAC, 2003).



Hydroksyl radikaler er sterke ikke-spesifikke oksiderende forbindelser, som kan oksidere organisk materiale. Siden deler av reaksjonen som produserer hydroksyl radikaler er fotokjemisk, kan produksjonen reduseres ved å redusere mengden lys treet utsettes for, og slik redusere virkningen av jernets oksiderende effekt. I Vasa-museet holdes lysmengden under 50 lux for å unngå dette problemet (Fors 2008:66). Dette er relevant informasjon for vanntrukket tre i forhold til oppbevaring etter endt behandling, om det anses som sannsynlig at ikke alle jernforbindelser er fjernet som en følge av behandlingen.

Oksidasjonsprosessene kan også føre til fysiske skader på treet fordi overgangen mellom reduserte svovelforbindelser til hydrerte sulfatsalter fører til en volumekspansjon på 5-10 ganger opprinnelig størrelse per svovelatom. Hos trevirket på Vasa har ikke denne ekspansjonen ført til problemer, fordi de løselige saltene har blitt transportert gjennom PEG-

laget i treet, og ut til treet overflate der de krystalliseres ved lav relativ fuktighet. Det har derimot blitt registrert noen problemer med gips ( $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ) som har lav løselighet, og derfor er blitt fanget bak PEG-lag og forårsaket avskalling av tre-overflaten (Fors 2008:77). Standard behandlingsmetode for vanntrukket tre er i dag bruk av polyetylen glycol (PEG) (Fors og Sandstrøm 2005:410). Det er derimot en del problem knyttet til bruk av PEG på svovel- og jernholdig vanntrukket tre. Ved bruk av PEG akselereres korrosjon av jern når jern er i kontakt med PEG i fuktig tre. PEG, spesielt lavmolekylær, er som nevnt hygroskopisk, og trekker dermed til seg fuktighet noe som også gjør treet fuktig. Korrosjonen av jernelementer fungerer deretter som katalysatorer for oksideringen av sulfider til svovelsyre (Fors 2008:65). En PEG-behandling av svovelholdig tre kan videre være problematisk fordi PEG er ioneledende, og vil dermed kunne fordele svovelsyre til deler av trevirket som ikke ennå er påvirket (Fors 2008:78).

Jern og svovel kan også føre til nedbrytning av PEG. Undersøkelser utført av Almkvist viser at PEG i overflaten av tre fra Vasa er i god stand, men PEG og hemicellulose dypere inn i treet (3-10cm) viser tegn på nedbrytning. De nedbrutte områdene sammenfaller med områder som både har høyt syreinnhold og høyt jerninnhold, noe som indikerer at det ikke kun er syren som fører til nedbrytningen, men at den katalyseres av jern (Almkvist 2009:504).

## **2.3 Behandlinger utført på svovelholdig vanntrukket tre**

Den foregående gjennomgangen av problematikken med svovel- og jernforbindelser i vanntrukket tre, viser at treet brytes ned både som en følge av oksidering av organiske svovelforbindelser og uorganiske jernsulfidforbindelser. Oksideringen fører til produksjon av svovelsyre, som brytes ned treet ved syrehydrolyse. Også andre forbindelser av jern bryter treet, som en følge av direkte oksidering av treet.

En fullstendig behandling av svovel- og jernholdig vanntrukket tre vil derfor måtte innebære metoder som enten fjerner eller uskadeliggjør både de organiske svovelforbindelser, de uorganiske jernsulfidforbindelser, svovelsyren og eventuelle andre forbindelser av jern. Under følger en gjennomgang og vurdering av de behandlingsmetoder som hittil er utprøvd i forsøk på å behandle svovelholdig vanntrukket tre. Det vil også presenteres noen metoder som ikke tidligere er forsøkt på svovelholdig tre (nøytralisering ved baser, og elektroforese). Det vil gis en vurdering av hvorvidt disse metodene kan anvendes på svovelholdig vanntrukket tre. Presentasjonen og vurderingene under er ment som en gjennomgang av hva som tidligere



er blitt prøvet ut, samt en vurdering av metodene for å se om noen av metodene egner seg til videre uttesting.

## **2.3.1 Nøytraliserende behandlinger**

### **2.3.1.1 Borax og natriumhydrogenkarbonat**

Skipene Mary Rose og Vasa ble begge behandlet med PEG for å unngå krymping av treverket i skipene. På grunn av skipenes størrelse ble behandlingen påført ved spraying (og ikke immersjon som er den vanlige framgangsmåten ved mindre funn), og PEG-løsningene ble resirkulert i løpet av de årelange behandlingsperiodene. PEG-løsningen brukt på Vasa ble tilsatt borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) som et fungicid, og PEG-løsningen brukt på Mary Rose ble tilsatt natriumhydrogenkarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) for å holde løsningen nøytral. Ingen av disse tilsetningene ble opprinnelig tilført med sikte på å løse svovelprobatikken, men i ettertid har det vist seg at de fungerte nøytraliserende på svovelsyren i treet. Etter at PEG-behandlingen var ferdigstilt hos Vasaskipet, har det derimot blitt påvist store mengder ny svovelsyre (Sandstrøm m.fl. 2005:14168). Som vist i gjennomgangen av svovelprobatikken fører tilgangen til oksygen til at det stadig dannes ny svovelsyre som et resultat av oksideringen av svovelforbindelser (se reaksjon 2 og 3), og erfaringene med borax og natriumhydrogenkarbonat viser at forsøk på å kun nøytralisere svovelsyren ikke fører til varige resultater når det kommer til innhold av svovelsyre i treet.

### **2.3.1.2 Hydrogenkarbonat og natriumkarbonat**

I et forsøk på å nøytralisere pHen i overflaten på Vasas trevirke, samt fjerne saltutfellinger på overflaten (se kapittel 2.2.2) ble det forsøkt å bruke omslag med en basisk løsning av 5 % (natrium)hydrogenkarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) og natriumkarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), i vektforholdet 7:3. Behandlingen førte til en midlertidig økning av pHen på overflaten, men gikk tilbake til den opprinnelige lave pH ( $\text{pH} \leq 3$ ) etter noen uker til måneder. På bakgrunn av dette, samt at metoden førte til mekanisk stress i treet, ble metoden ansett som feilslått, og avsluttet etter 3 år (Fors 2008:79). Denne metoden er også et eksempel på at det ikke lar seg gjøre å nøytralisere svovelsyren i treet, fordi det over tid vil produseres ny syre. En behandling med immersjon i løsningen ville trolig gjøre det mulig å nøytralisere all svovelsyren tilstede i treet på det tidspunktet, men ny svovelsyre vil produseres etter endt behandling.

### **2.3.1.3 Ammoniakk gass**

En annen behandlingsmetode som har blitt uttestet på svovelholdig vanntrukket tre fra Vasa og Batavia er bruk av ammoniakk gass ( $\text{NH}_3$  (g)) for å nøytralisere svovelsyren i treet. Prøver fra Batavia ble behandlet med ammoniakk gass i 24 timer, og oppnådde et stabilt pH nivå på 4 etter 25 dager, et nivå som har holdt seg i stabilt i flere år (Fors 2008:80).

Tester med ammoniakk gass utført på tre fra Vasa viste at pH-en økte fra 3 til 8 etter 24 timers behandling. Etter 10 måneder lå pH på 6-7, men hadde trolig ikke ennå stabilisert seg (Fors m.fl. 2009:539). Foreløpige resultater fra ulike kjemiske og mekaniske tester viser at PEG ikke nedbrytes selv etter 4 ukers eksponering, og ingen sprekkdannelse ble observert etter behandling. Et mulig problem ved bruk av ammoniakk gass er en reduksjon av krystalliniteten i cellulosen, som dermed gjør treet mer ustabilt. Foreløpige resultatet indikerer at dette ikke er tilfellet etter 24 timers behandling. Et annet problem er at lignin kan brytes ned i alkaliske miljøer. Cellulosen i overflaten på Vasas tre er allerede nedbrutt av erosjonsbakterier, noe som gjør ligninen spesielt eksponert for kjemiske angrep (Fors og Sandstrøm 2005:413). Generelt sett virker ammoniakkmotoden likevel lovende, men alle aspekter ved den er ikke ferdig uttestet/publisert på nåværende tidspunkt (Fors 2008:82).

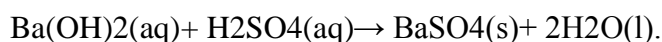
### **2.3.1.4 Nøytralisering ved nano-partikler**

Giorgi, Chelazzi og Baglioni har utført forsøk med nøytralisering av syren i treet fra Vasa ved bruk av kalsium (og magnesium) hydroksid nanopartikler (2006). Metoden forutsetter fjerning av eventuell PEG i treet. Behandlingen innebærer immersjon av tre i en løsning av kalsium hydroksid i 2-propanol. Kalsium hydroksidet vil trenge inn i treet å reagere med svovelsyren slik at det dannes gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Metoden har blitt kritisert for å ikke egne seg på tre fordi det vil dannes et veldig basisk mikroklima rundt hydroksyl partiklene når fuktighet reintroduseres i treet, noe som igjen vil kunne føre til en nedbrytning av ligninet ved hydrolyse (Fors m.fl. 2009:542).

### **2.3.1.5 Nøytralisering ved bruk av bariumhydroksid**

En behandling som er blitt anvendt innen konservering av utendørs stein er bruk av bariumhydroksid til å nøytralisere svoveloksider i steinens overflate som kan føre til nedbrytning (Clifton og Frohnsdorf 1982:296). Dette er ikke en behandling som er blitt forsøkt på vanntrukket arkeologisk tre, men det vil her vurderes om det er mulig å overføre prinsippet i behandlingen til bruk på svovelholdig tre. For tre vil behandlingen for eksempel

kunne innebære en immersjon av treet i en løsning av bariumhydroksid. Dette vil føre til at sulfatet i treet til binder seg til bariumet, som deretter vil felles ut som det uløselige saltet bariumsulfat:

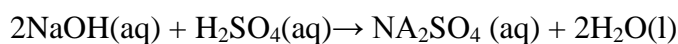


Behandling med bariumhydroksid på tre viser seg derimot problematisk på et teoretisk grunnlag. Behandlingen forventes å være problematisk fordi bariumsulfat har en stor molekylstørrelse, og barium er et tungt metall. Dette kan føre til en poretilstoppelse i treet, slik at senere behandling med PEG blir vanskelig.

Et annet mulig problem med behandling med bariumhydroksid vil kunne være dannelse av uløselige karbonsalter i treets overflate etter behandling. Ved bruk av bariumhydroksid på stein skjer en reaksjon mellom bariumhydroksid i overflaten og karbondioksid i atmosfæren, slik at det dannes bariumkarbonat ( $\text{BaCO}_3$ ) (Oztiirk 1992:8), som er lite løselig i vann (0,0024 g/100 mL (20 °C)). Hvis bariumhydroksid tilføres treprøvene ved immersjon, vil ikke karbondioksid være tilgjengelig under selve behandlingen, men med en gang treprøven fjernes fra behandlingsvæsken, vil reaksjonen med karbondioksid trolig starte, slik at det muligens dannes uløselige karbonatsalter (som bariumkarbonat) på treets overflate.

### **2.3.1.6 Nøytralisering ved bruk av natriumhydroksid**

En mulig behandling som kan føre til en nøytralisere svovelsyren i tre er bruk av natriumhydroksid. Dette er ikke en behandling som tidligere er blitt utført på tre, og bakgrunnen for behandlingen er basert på det enkle kjemiske prinsippet at base nøytraliserer syre, etter følgende reaksjon:



På et teoretisk grunnlag antas det at gjennomføringen av behandlingen forutsetter nøye kontroll av konsentrasjonen av natriumhydroksid og av løsningens pH. Siden det dreier seg om en sterk syre og en sterk base vil nøytraliseringen forekomme ved pH 7. Men denne omskiftingen av pH skjer meget raskt (i løpet av få milliliter tilsatt base), og det vil derfor være en reell fare for at det tilsettes for mye base slik at løsningens pH drastisk endres til basisk, noe som er skadelig for treet. Behandlingen vurderes derfor som risikabel.

---

Alle de 6 overnevnte behandlingene innebærer forsøk på nøytralisering av svovelsyren. Kun metoden som involverer bruk av ammoniakk gass kan anses å ha gitt gode resultater, men denne er ikke ferdig uttestet. I forhold til undersøkelser presentert i kapittel 2.2 kan det antas at nøytraliseringer av svovelsyren kun vil føre til en midlertidig reduksjon i svovelsyre, da denne kun er sluttproduktet av oksidasjonsprosessene av sulfider ved tilgang på oksygen, og nøytraliseringsmetodene ikke egner å nøytralisere eller ufarliggjøre sulfidene. Det kan derfor antas at enhver behandling som involverer nøytralisering enten må gjennomføres på et regelmessig grunnlag, eller må suppleres med andre metoder som reduserer produksjonen av svovelsyre.

### **2.3.2 Kompleksdannere**

Som vist i kapittel 2.2.4 har jern stor innvirkning på oksidasjonsprosessene i svovelholdig tre (som katalysator og som en direkte oksideringsagent av tre). Behandlinger som fjerner jernforbindelser vil derfor kunne bidra til en reduksjon i produksjonen av svovelsyre.

Kompleksdannere er organiske forbindelser som danner komplekser med metallioner og slik fjerner dem fra en løsning eller en overflate. Kompleksdanneren omslutter metallionet med en sammensetning av negative ioner og polare molekyler slik at det dannes et kompleks med en ringformet struktur. Denne reaksjonen hindrer metallionet i å reagere med andre forbindelser og kan dermed fjernes fra en løsning eller et materiales overflate (Hutchings 2003).

Under presenteres og vurderes 4 ulike kompleksdannere som alle har blitt anvendt på tre.

#### **2.3.2.1 EDTA**

Dinatrium salt av EDTA (Ethylene diamine tetraacetic acid) er en kompleksdanner som blant annet anvendes til å fjerne jernioner fra organisk materiale som vanntrukket tre (Grattan og Clarke 1987:195), lær (Jenssen 1987:129) og tekstiler (Jenssen 1987:142).

EDTA har blitt forsøkt på gjenstander av vanntrukket tre fra skipet *Mary Rose*. Gjenstandene ble behandlet i 24-36 timer, og det ble rapportert at behandling ut over dette tidspennet førte til en mykgjøring av treet. Canadian Conservation Institute rapporterer at mykgjøring av treet trolig skjer på et enda tidligere tidspunkt, samt at behandlingen ikke fjerner jernsulfider (Grattan og Clarke 1987:195).

Bruk av EDTA er en forholdsvis enkel metode, og den er vanlig å bruke innen konservering av organisk materiale (Murray 1982; Grattan og Clarke 1987; Jenssen 1987), slik at kjemikaliet er tilgjengelig ved de fleste konserveringslaboratorier. Muligheten for

mykgjøring av treet etter 24-36 timers behandling begrenser derimot bruken noe, da det ikke er sikkert at kompleksdanneren har rukket å reagere med alle jernforbindelser innen den tid.

### **2.3.2.2 EDMA og DTPA**

EDMA (Ethylenediiminobis (2-hydroxy-4-methylphenyl) acidic acid) og DTPA (diethylenetriamine-pentaacetic acid) er kompleksdannere som kan fjerne jernioner fra tre i en basisk løsning. Den basiske løsningen gjør at syren i treet kan nøytraliseres under samme behandling. Vanligvis vil jern felles ut som jern(III)hydroksider (rust) allerede ved lav pH, men EDMA og DTPA er spesiallaget til å løse opp rust og å holde jern(III)ioner i løsningen opp til henholdsvis pH 11 og pH 8, før goethitt ( $\text{FeOOH}$ ) felles ut (Fors 2008:67). EDMA fjerner jern mer effektivt enn EDTA, samtidig som det nøytraliserer mye av syren i treet. Ulemper med behandling med EDMA er at løsningen er alkalisk og kan dermed være skadelig for hemicellulose og lignin i treet (Fors 2008:68; Hocker 2006:19). Videre fører behandlingen til at treet blir rødfarget på grunn av dannelsen av komplekset  $\text{Fe(III)-EDMA}$ . Denne rødfargingen må skylles vekk etter behandling, noe som kan føre til ytterligere stress på trestrukturen (Hocker 2006:19).

I forhold til EDMA mangler DTPA fenolringer, noe som gjør komplekset svakere, men problemet med rødfarging unngås (Fors 2008:67).

Forsøk utført på tre fra Vasa viser at EDMA og DTPA fjerner det meste av jernet i treets overflate etter behandling i 3 måneder. Det antas å ta mye lengre tid, muligens år, for å fjerne den totale mengden av jern (Fors 2008:67). Forsøkene viser videre at EDMA fjerner de fleste vannløselige jernforbindelsene. Pyritt (som ikke er løselig i vann), samt thiol (organiske svovelforbindelser) (begge sulfidforbindelser) fjernes ikke med EDMA (Fors 2008:67). DTPA er tilgjengelig fra ulike forhandlere, mens bruk av EDMA er utviklet spesielt for uttesting på Vasas treverk (Hocker 2006:19) og er derfor ikke lett tilgjengelig.

### **2.3.2.3 Ammonium citrate**

Ammonium citrat har blitt anvendt innen konservering for å fjerne jernioner fra organisk materiale som lær (Godfrey 1993), reip (Godfrey m.fl 2001) og tre (MacLeod m.fl 1993). Ammonium citrat danner komplekser med jernionene, slik at det dannes jern(III)ammonium citrat (ammonium danner også komplekser med jern(II), men disse oksideres til jern(III)komplekser) (Matero og Tagle 1995:61).

Ingen av kompleksdannerne fjerner jernsulfider, så det er kun jernsulfater og andre jernforbindelser som fjernes. Men på tross av dette vil fjerningen av disse øvrige

jernforbindelser føre til en redusering i oksidasjonen av sulfidene og produksjonen av svovelsyre. I forhold til tilgjengelighet er det først og fremst EDTA og ammonium citrat som kan antas som de lettest tilgjengelige, etterfulgt av DTPA. EDMA er mindre tilgjengelig.

### **2.3.3 Behandlinger som fjerner sulfater ved bruk av en strømkrets**

Behandlinger som fjerner sulfater ved bruk av en strømkrets (som elektrolyse og elektroforese) har blitt anvendt for å fjerne klorider fra jern og fra tre (Keene og Orton 1985; La Baume 1989). Behandlingene går ut på å anvende strøm til å trekke anioner (negativt ladde ioner) eller kationer (positivt ladde ioner) ut av det materialet som skal behandles, og mot elektroder av motsatt ladning.

#### **2.3.3.1 Elektroforese**

Elektroforese har innen konservering blitt anvendt på arkeologisk jern (Keene og Orton 1985) og arkeologisk vanntrukket tre (La Baume 1989) for å fjerne klorider.

Behandling med elektroforese vil si å fjerne ioner fra et materiale ved bruk av en strømkrets. Det materialet som skal behandles plasseres mellom en anode og en katode, i en elektrolytt. Elektrodene (anoden og katoden), som også er i kontakt med elektrolytten, kobles til en strømkilde. Når strømmen settes på dannes en sluttet strømkrets, der elektroner beveger seg gjennom elektrolytten. Fordi anoden blir positivt ladet og katoden negativt ladet, trekker de til seg ioner av motsatt ladning fra materialet som behandles (Keene og Orton 1985:137).

Elektroforese skiller seg fra elektrolyse da dette innebærer å koble en gjenstand (som må være av et ledende metall) til selve strømkretsen (Selwyn og McKinnon 2006:83)

Behandling med elektroforese for å fjerne sulfater fra vanntrukket tre ser ikke ut til å ha blitt forsøkt tidligere. I oktober i år (2009) ble det derimot utgitt en artikkel (Christensen m.fl 2009) som viser til gode resultater ved bruk av elektrokinetisk behandling på vanntrukket tre for blant annet fjerning av sulfater (se neste avsnitt).

#### **2.3.3.2 Elektrokinetisk behandling**

Iben Christensen m.fl. har gjennomført forsøk der bruk av et elektrisk felt ble anvendt for å fjerne alum fra vanntrukket arkeologisk tre (2009). Alum (hydratisert aluminium sulfat,  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ) ble anvendt som konsolideringsmiddel for vanntrukket tre i Norge, Danmark og Sverige frem til 1960 (Christensen m.fl. 2009:2). Alum trekker bare inn i det ytterste laget av treet, slik at de indre delene krymper og fører til sprekkdannelser.

Behandlingen gjør også treet skjørt og svakt, med fare for pulverisering. For å bevare treet må

det re-konserveres med PEG, og et ledd i denne prosessen vil være å først fjerne alum fra treet (Christensen m.fl. 2009:2).

Forsøkene utført på alumbehandlet tre innebar bruk av elektrokinetisk behandling, der ionene i treet forflyttes ved elektromigrasjon. Dette innebærer å sette strøm direkte på et porøst fuktig materiale (tre), slik at ionene i materialet beveger seg mot elektrodene (kationer ( $K^+$  og  $Al^+$ ) mot den negative katoden, og anioner ( $SO_4^{2-}$ ) mot den positive anoden). (Elektrodene ble festet til treet ved bruk av en spesialdesignet leire, der leiren fungerte som et reservoar for de utrukne ionene). Prinsippet bak elektromigrasjon/elektrokinetisk behandling er det samme som ved elektroforese, men anvender fuktigheten inne i treet som en elektrolytt til å forflytte ionene, i stedet for å plassere treet i en elektrolytt-løsning (Christensen m.fl. 2009:2).

Det ble anvendt likestrøm (DC) i forsøkene, der strømmen varierte mellom 1-5mA i de 6 ulike forsøkene som ble utført. Forsøkene gikk over 4-20 dager. Det eksperimentet som ga best resultater fjernet rundt 90 % av sulfatene i treet etter 20 dagers behandling ved 1mA (26 % av disse ble fjernet ved bløtlegging i 45minutter før behandling). Behandlingsoppsettet var pakket inn i plastikk for å beholde fuktigheten (Christensen m.fl. 2009:3-5).

Denne metoden viser klart at det er mulig å forflytte ioner ved bruk av et elektrisk felt. Men metoden er noe problematisk å gjennomføre i forhold til anskaffelse av den spesialdesignete leiren anvendt. Metoden egner seg trolig best på tre eller gjenstander som ikke tåler immersjon i en elektrolytt (for eksempel kompositter) eller gjenstander som er for store til immersjon. Sammenlignet med elektroforesemetoden baseres begge metoder på de samme prinsipper i forhold til å trekke ut anioner med bruk av strøm, men for vanntrukket tre som allerede oppbevares i vann, virker det som om en langvarig elektrokinetisk behandling kan innebære en risiko for en uttørking av treet (treet i anvendt i forsøkene var alumbehandlet tre, som var tørt, og deretter ble nedsenket i vann for en periode). Ved elektroforese oppstår ikke problemet med uttørking da materialet er nedsenket i en elektrolytt. Det kan også tenkes å være mulig å gjennomføre elektroforese på større gjenstander (som planker og lignende) ved å sette elektroder direkte ned i de tanker de oppbevares i. For store skip som Vasa, vil immersjon derimot være utelukket.

Generelt sett virker begge metodene som anvender strøm til fjerning av sulfater som lovende. Elektroforese virker som den metoden som er mest anvendelig for de fleste gjenstander, mens elektrokinetisk behandling anses å være en videreføring av elektroforeseprinsippet for gjenstander som ikke kan gjennomgå immersjon i elektrolytter.

Alle metodene presentert over fokuserer på nøytralisering eller fjerning av svovelsyre eller jern. Ingen av metodene fokuserer derimot på å redusere/fjerne den trusselen sulfidene i treet utgjør. Selv om svovelsyre og jern fjernes vil sulfidene fremdeles være igjen i treet, og disse vil oksideres til ny svovelsyre (om enn ved en kraftig redusert reaksjonstid fordi jern ikke befinner seg i treet som oksideringsagent). En forklaring på hvorfor det ikke er testet ut behandlinger som reduserer/fjerner sulfider er at forskning viser at fjerning av forbindelsene kan føre til skader på treet. Det anses derfor som viktig å finne ut hvor og hvordan de reduserte svovelforbindelsene er bundet til cellestrukturen i treet, for slik å kunne forutsi deres reaksjoner, før det kan utvikles en metode for fjerning av sulfidene (Fors 2008b).

En behandlingsmetode som ikke inkluderer fjerning/nøytralisering sulfider vil være avhengig av at det behandlede materialet oppbevares i et stabilt klima etter behandling. Et slikt klima vil innebære en stabil relativ fuktighet (55 %), stabil temperatur (Sandstrøm m.fl. 2005:14170), og som nevnt i kapittel 2.2.4, bør lysmengden holdes lav (under 50 lux) for å unngå den oksiderende effekten hos gjenværende jernforbindelser (Fors 2008:66). Om mulig er det også fordelaktig med et miljø med redusert oksygentilgang slik at omfanget av oksiderende reaksjoner reduseres (Sandstrøm m.fl. 2005:14170).

## **2.4 Kvantitativ analyse**

En vurdering av hvorvidt ulike behandlingsmetoder fungerer vil innebære å kvantitativt analysere svovelinholdet i det vantrukne treet. Som vist i kapittel 2.2.2 har analysene av treet hos Vasa blitt utført med analysemetoder som *x-ray absorption near-edge structure (XANES)*, røntgen fotoelektron spektroskopi (XPS) (også kalt: elektron spektroskopi for kjemisk analyse (ESCA)), elementanalyse, røntgen diffraksjon (XRD), og skanning elektron mikroskopi (SEM). Under gis en kort forklaring på hva de ulike analysemetodene kan gi av resultater i forhold til analyser av jern- og svovelforbindelser i tre. Deretter følger en mer omfattende gjennomgang av teorien bak bruk av alkalimetrisk titrering til kvantitativ analyse av svovelsyre. Sistnevnte får en grundigere gjennomgang basert på valg presentert i metodekapittelet.

### **2.4.1 Avanserte analysemetoder**

XANES kan anvendes til å bestemme hvilke typer svovel- og jernforbindelser som befinner i treet. Analysemetoden er meget avansert og ikke lett tilgjengelig (prøver fra Vasa ble analysert ved Stanford Universitet i California). Analyser ble gjennomført med denne



metoden fordi det med vanlige kjemiske analyseteknikker er vanskelig å skille mellom de mange ulike svovelforbindelsene (Fors 2008:37).

XPS/ESCA er en kvantitativ spektroskopisk teknikk som kan analysere elementsammensetning på et materiales overflate. Elementanalyse gir informasjon om den totale mengden av svovel i en prøve (Fors 2008:94).

XRF er en analysemetode som kan anvendes til å finne elementsammensetningen på overflaten hos ulike materialer. Metoden anvendes for det meste for å kvalitativt påvise elementer, men kan også anvendes semi-kvantitativt (Stuart 2007:234). For vanntrukket tre kan metoden påvise jern og svovel i overflaten av treet.

SEM er en analysemetode som kan gi informasjon om både overflatetopografi og elementanalyse av overflaten eller av punkter på overflaten. SEM kombineres ofte med Energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS) som er den delen av SEM-apparatet som utfører elementanalyser (Stuart 2007:92). Elementanalysen gir kun semi-kvantitative resultater.

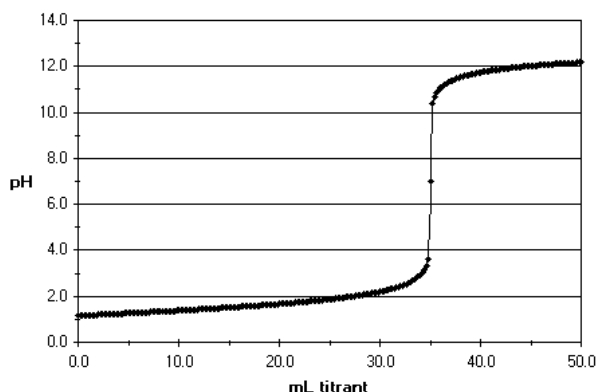
XRD er en analyseteknikk som analyserer krystalline forbindelser som salter. For vanntrukket tre kan XRD anvendes til å påvise krystalline sulfater og jernsalter (Fors 2008:90,94).

## **2.4.2 Kvantitativ analyse av svovelsyre ved alkalimetrisk titrering**

En av problemstillingene i denne oppgaven er å finne en kvantitativ analysemetode for svovelsyre som kan anvendes ved konserveringslaboratorier uten tilgang til avansert analyseutstyr. Det ble derfor valgt å undersøke om den kjemiske metoden for kvantitativ bestemmelse av syre ved alkalimetrisk titrering, lot seg anvende på elektrolytter samt på askeprøver av treet, der konsentrasjonene av svovelsyre var svært lave.

Alkalimetrisk titrering, også kalt syre-base titrering, går ut på å bestemme den ukjente konsentrasjonen av en syre i løsning ved å tilsette en kjent mengde base ved kjent konsentrasjon. (Det er også mulig å snu titreringen for å finne konsentrasjonen av en base ved bruk av en syre). Den kjente løsningen som tilettes syren kalles en titrant, og syreløsningen med ukjent konsentrasjon kalles prøveløsning. Titranten overføres til en byrette, som er gradert slik at nøyaktig mengde titrant brukt i titreringen kan leses av. En kjent mengde av prøveløsningen plasseres i en kolbe, og det tilsettes en indikator. En indikator er en svak base som har en annen farge i sure løsningen enn i basiske løsninger. Indikatoren fører dermed til at løsningen får et fargeomslag når løsningen er blitt basisk. Ved titreringen tilsettes titranten dråpevis fram til fargeomslaget skjer. Da leses det av på byretten antall ml som er brukt av

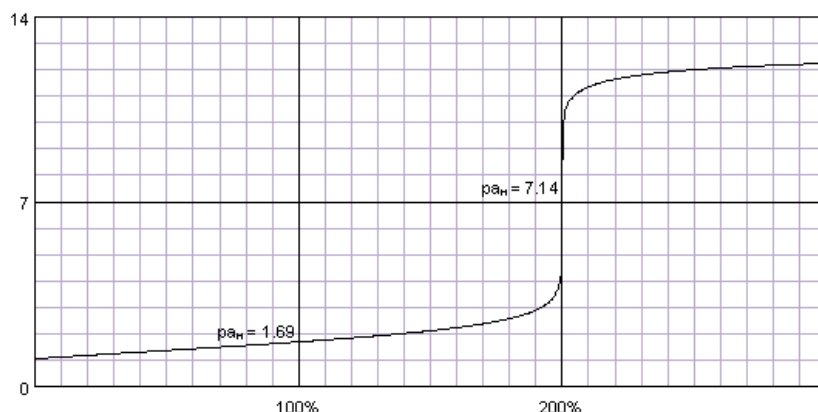
titranten. Ut fra dette målet, sammen med den kjente konsentrasjonen av titranten, og den kjente mengden av prøveløsningen, kan konsentrasjonen av prøveløsningen beregnes. Beregningen må baseres på den balanserte reaksjonslikningen til stoffene involvert i reaksjonen.



Graf 1. Titreringskurve for titrering av sterk syre med sterk base (Tissue 2000)

Svovelsyre er en sterk syre, og titreres mot en sterk base, vanligvis natriumhydroksid (NaOH). Sterke syrer og baser protolyseres fullstendig i vann, noe som vil si at de gir fra seg 100 % av  $H^+$  ioner (syrer) og  $OH^-$  ioner (baser). Dette fører til at all syren reagerer mot all basen som tilsettes, og når lik mengde base er tilsatt syren, blir løsningen nøytral. Dette punktet kalles ekvivalenspunktet og påvises av indikatoren (Grønneberg m.fl. 2001:143,147-147,115). Forholdet mellom tilsatt volum titrant og pH i prøveløsningen for en sterk syre og en sterk base gis i graf 1. Grafen viser at pH endres drastisk rundt 35ml, og at økningen i pH skjer i løpet av få dråper tilsatt titrant.

Svovelsyre er en ditropisk syre, noe som vil si at den kan gi fra seg 2  $H^+$  ioner pr formelenhet. En slik syre reagerer med vannmolekyler i 2 trinn, noe som for andre ditropiske syrer kan føre til en titreringskurve med 2 platåer. Dette er derimot ikke tilfellet for svovelsyre fordi forskjellen i protolysegrad for de to reaksjonene med  $H^+$  er så liten at det ikke gir utslag på titreringskurven (se graf 2). Det gir derimot et lite utslag på ekvivalenspunktet som økes fra det vanlige pH 7,00 for sterke syrer og baser, til pH 7,14.



Graf 2. Titreringskurve for svovelsyre titrert mot natriumhydroksid.

Titring som analysemetode kan være noe problematisk når det kommer til bestemmelse av meget lave konsentrasjoner. Problemene knyttet til dette innebærer at fargeomslaget ikke skjer raskt ved lave konsentrasjoner, men foregår over et noe lengre intervall av tilsatt titrant. Dette gjør den nøyaktige bestemmelsen av konsentrasjonen i prøveløsningen mindre nøyaktig.

Metoden er derimot meget anvendelig, og kan gjennomføres ved de fleste konserveringslaboratorier da det ikke er nødvendig med avansert og kostbart utstyr. Metoden er noe tidkrevende da det bør utføres minst 2 titreringer for hver prøveløsning for å sikre at resultatene stemmer overens og ikke er et resultat av feil ved titreringen.

### 2.4.3 Asking av tre

Tre har et naturlig innhold av uorganisk materiale. Ved å aske en treprøve er det mulig å bestemme det prosentvise mineralinnholdet i prøven. Mineralinnhold er ofte høyere hos vanntrukket tre enn hos nytt tre. Asken kan analyseres videre for innhold av ulike forbindelser, og konsentrasjonen av forbindelsene vil være større og lettere tilgjengelige når treet er i askeform (Unger m.fl. 2001:19). De uorganiske mineralene i en askeprøve er hovedsakelig kalsium, magnesium og kalium (80 %). Disse elementene eksisterer i treet som blant annet som oksalater, karbonater og sulfater (Rowell m.fl. 2005:50)

## 2.5 Avsluttende kommentar

Dette teorikapittelet har vist at nedbrytning som en følge av svovel- og jerninnhold er et generelt trekk hos vanntrukket tre fra marinarkeologiske miljøer. En gjennomgang og vurdering av de metoder som er blitt forsøkt for å behandle svovelholdig tre, viser at

behandlingene er konsentrert rundt å nøytralisere eller fjerne svovelsyren i treet, eller fjerne jern ved kompleksdannere. Ingen av behandlingene ser ut til å ha angrepet problemet med sulfider i treet, noe som trolig er et resultat av manglende forskning på området.

Gjennomgangen av analysemetoder for kvantitativ bestemmelse av svovelinnhold viser at mange av analysemetodene er avanserte og kostbare metoder som ikke er tilgjengelige ved de fleste konserveringslaboratorier. Enkelte av metodene er derimot mer vanlige, slik at det er mulig å få tilgang til de i større byer, og betale for å få analysene utført der. Av analysemetoder som kan utføres uten tilgang på avansert utstyr er alkalimetrisk titrering et alternativ for bestemmelse av konsentrasjonen av svovelsyre.

Teorikapittelet har vist at svovel- og jerninnhold i marinarkeologisk vanntrukket tre er et vanlig problem. Det anses derfor som hensiktsmessig å se på om det kan utvikles en behandlingsmetode for svovelholdig vanntrukket tre. På grunn av manglende forskning innen fjerning av sulfider, vil metoden måtte innebære nøytralisering eller fjerning av svovelsyre/sulfater og av jernforbindelser (ikke inkludert jernsulfider). Fordi gjenstander av svovelholdig vanntrukket tre vil befinne seg på både mindre og større museum med tilsvarende størrelse på konserveringslaboratorier, vil det kunne være en fordel om behandlingen ikke tok i bruk avanserte metoder og analyseteknikker, slik at behandlingsmetoden kan gjennomføres uavhengig av ressurser og tilgjengelig analyseutstyr. Det kan også argumenteres at en relativt enkel metode for behandling av svovelholdig vanntrukket tre også vil gjøre det lettere å videreutvikle og tilpasse metoden for bruk, ved for eksempel å tilpasse metoden til behandling av andre materialer, eller anvende en mer avansert tilgjengelig analysemetode.

I neste kapittel presenteres metoden for hvordan de eksperimentelle behandlinger utført i denne oppgaven ble valgt på bakgrunn av den teori som er gitt i dette kapittelet. Kapittelet viser også hvordan en analysemetode utviklet for bruk sammen med den valgte behandlingen.

### 3 Generell metode

Dette kapittelet gir en gjennomgang av metoden som ligger til grunn for utviklingen av en eksperimentell behandlingsmetode for fjerning av sulfater, samt av en analysemetode for bestemmelse av konsentrasjonen av svovelsyre. Kapittelet viser hvordan metoden er bygget opp fra den grunnleggende hypotesen om at vanntrukket tre kan behandles for å forhindre videre nedbrytning fra svovelsyre og jernforbindelser, til utviklingen av en behandlingsmetode som kan anses som første ledd i en stabiliseringsprosess hos svovelholdig vanntrukket tre.

Utviklingen av metoden baserer seg på følgende prosedyre:

- en gjennomgang av teorien bak svovelproblematikken hos vanntrukket tre, samt en oversikt over dagens forskning innen feltet, og en vurdering av de behandlingsmetoder som allerede er utprøvd. Dette er gitt i forrige kapittel (kapittel 2).
- en evaluering av typer behandlingsmetoder som kan være hensiktsmessige i forhold til å gjøre svovel og jernforbindelser mindre reaktive. Dette diskuteres under, i kapittel 3.1.
- en utvikling av en analysemetode for bestemmelse å kunne bestemme effekten av eksperimentene. Dette presenteres i kapittel 3.6
- en gjennomgang av resultater (presentert i kapittel 5)
- en presentasjon av konklusjoner (kapittel 6)
- en presentasjon av foreslåtte områder for videre forskning (kapittel 6)

På grunn av begrenset tid og omfang av dette forskningsprosjektet kan prosjektet kun anses som et pilotprosjekt der behandlingsmetoder som, etter vurderinger presentert i dette kapittelet, kan anses som de mest teoretisk lovende behandlinger testes ut på et eksperimentelt grunnlag.

#### 3.1 Typer behandlingsmetoder som kan gjøre svovel- og jernforbindelser mindre reaktive

Som vist i teorikapittelet brytes marinarkeologisk vanntrukket tre ned av svovelsyre produsert som følge av oksidering av reduserte svovelforbindelser, en reaksjon som katalyseres av jernforbindelser tilstede i treet. Denne nedbrytningen kan teoretisk sett reduseres eller stanses ved fjerning eller ufarliggjøring av svovel- og jernforbindelser. Ufarliggjøring defineres her som en behandling der de uønskede forbindelsene nøytraliseres eller bindes til andre

komponenter som gjør dem mindre reaktive, men ikke nødvendigvis fjerner forbindelsene fra materialet. Fjerning involverer behandlinger som fysisk fjerner de skadelige forbindelsene fra treet.

Vanntrukket tre fra marine miljøer kan, som vist i teorikapittelet brytes hovedsakelig ned av 3 ulike komponenter: svovelsyre, reduserte svovelforbindelser og jernforbindelser. Svovelsyre og jern fører til direkte nedbrytning av treet, mens de reduserte svovelforbindelsene avhenger av oksygen for å gjøres om til sulfater og svovelsyre før de fører til en nedbrytning.

Det kan på grunnlag av teorien presentert i forrige kapittel antas at en behandling som fjerner eller ufarliggjør av alle de reduserte svovelforbindelser i treet (både organiske svovelforbindelser og jernsulfider) vil føre til en stans i produksjonen av svovelsyre. Men hvis det befinner seg gjenværende jern i treet vil jernet allikevel nedbryte treet ved direkte oksidering.

En behandling som fjerner/ufarliggjør all svovelsyre i treet vil trolig stanse nedbrytning ved syrehydrolyse, men kun for en kortere periode, fordi oksidasjon av reduserte svovelforbindelser vil føre produksjon av ny svovelsyre. Jern vil katalysere prosessen. Ved en behandling som fjerner/ufarliggjør alle jernforbindelser i treet (inkludert de reduserte jernsulfidene), vil det antas at behandlingen fører til en (kraftig) reduksjon av hastigheten til oksidasjonsprosessene, og vil derfor føre til en lavere produksjon av svovelsyre, samt en stans av jernets direkte oksidering av treet.

For å løse svovelproblemet er det dermed ikke nok kun å fjerne en av de 3 komponentene som fører til nedbrytning. En løsning vil måtte innebære enten fjerning/ufarliggjøring av alle 3 faktorer ( reduserte svovelforbindelser, svovelsyre og jernforbindelser) eller fjerning/ufarliggjøring av svovelsyre og jernforbindelser, for deretter å begrense ytterligere produksjon av svovelsyre gjennom miljøkontroll (stabil temperatur og relativ fuktighet, lav lysmengde, og om mulig redusert tilgang på oksygen (Sandstrøm m.fl. 2005:14170; Fors og Sandstrøm 2005:411). Fjerning/ufarliggjøring av jernforbindelser vil her inkludere fjerning av jernsulfider, fordi disse, i motsetning til de organiske svovelforbindelsene, lett oksideres til svovelsyre, samt fører til oksidasjon av treet.

Litteraturen som omhandler svovelproblematikken i marinarkeologisk tre viser ikke til noen forsøk på fjerning av de reduserte svovelforbindelser. Sandstrøm har foreslått bruk av oksyngengass til oksidering av de reduserte forbindelsene, men det er ikke publisert ytterligere litteratur om hvorvidt dette har blitt testet ut. Som nevnt i kapittel 2.3.3.1 antas det at grunnen

dette er at forskning viser at fjerning av forbindelsene kan føre til skader på treet, og ytterligere forskning innen kjemiske sammensetninger mellom sulfider og tre er nødvendig før behandlingsmetoder kan utvikles (Fors 2008). På grunnlag av dette ble det valgt å gjennomføre behandlingseksperimenter som kun involverte fjerning/ufarliggjøring av svovelsyre og jernforbindelser, med anbefalinger om miljøkontroll av materialet etter behandling. Disse behandlingene presenteres og vurderes etter tur i delkapittelene 3.2 og 3.3.

## **3.2 Behandlinger som ufarliggjør svovel**

Under forarbeidet med utviklingen av eksperimenter for behandling av svovel- og jernholdig tre ble det vurdert ulike typer framgangsmåter, og det ble valgt å konsentrere undersøkelsene rundt behandlinger som fjerner svovel og jern, og behandlinger som ufarliggjør svovel og jern. Det erkjennes at det trolig også finnes andre metoder (enn ufarliggjøring og fjerning) som kan stanse/ redusere nedbrytningen fra svovel- og jernforbindelser, men ingen har latt seg identifisere i denne prosessen.

Det ble vurdert en del behandlinger som faller inn under ufarliggjøring. Av de behandlingene som er presentert i teorikapittelet (kapittel 2.3.1), er det behandlingene som innebar nøytralisering av svovelsyre ved bruk av bariumhydroksid (2.3.1.5) og ved bruk av natriumhydroksid (2.3.1.6) som ikke tidligere er blitt testet ut på tre. Begge metodene anses derimot som problematiske på et teoretisk grunnlag, fordi behandlingene trolig vil føre til ytterligere problemer hos treet (se 2.3.1.5 og 2.3.1.6).

De øvrige behandlingene har gjennomgått en eksperimentell uttesting, og det en videre uttesting eller videreutvikling av disse ansees ikke som hensiktsmessig da de fleste av behandlingene ikke ga gode resultater. Behandlingen med ammoniakk-gass ga lovende resultater, men videre forskning på denne metoden lar seg ikke utføre i det gitte tidsrom, fordi forskningen burde inneholde en vurdering av dens ettervirkninger over et langt tidsrom. Av de behandlingene som er vurdert i forhold til ufarliggjøring av svovel, er det derfor ingen som fremstår som hensiktsmessige å gjennomføre på et eksperimentelt grunnlag.

## **3.3 Behandlinger som fjerner svovel- og jernforbindelser**

I teorikapittelet gjennomgås behandlinger som tidligere har blitt testet ut på svovelholdig vanntrukket tre i forhold til å ufarliggjøre eller fjerne svovelforbindelser. Av disse er det kun en metode som innebærer forsøk på å fjerne sulfater. Denne metoden er elektrokinetisk

behandling av alumbehandlet tre (se kapittel 2.3.3.1). I tillegg til denne behandlingen er det utført behandlinger på vanntrukket tre med elektroforese for å fjerne klorider (2.3.3.2).

Både elektrokinetisk behandling og elektroforese baserer seg på de samme prinsippene, nemlig forflyttelse av ioner mot elektroder i en strømkrets. Elektrokinetisk behandling innebærer ioneforflytning/fjerning av ioner uten bruk av en elektrolytt. Denne behandlingen er blitt testet ut på vanntrukket svovelholdig tre (som er blitt alumbehandlet og tørket, og deretter fuktet ved immersjon), med gode resultater for fjerning av sulfater (Christensen 2009). De forsøkene som er utført med denne metoden ble utført innpakket i plast for slik å bevare fuktigheten i treet. For ubehandlet vanntrukket tre vil en slik behandling derimot trolig føre til krymping hos treet, fordi vannet i treet fordamper, en risiko som øker dess lengre behandlingen gjennomføres. Elektrokinetisk behandling egner seg derfor ikke til behandling av ubehandlet vanntrukket tre, men fungerer godt for behandlet og tørt tre.

Behandling med elektroforese vil ikke være problematisk i forhold til uttørking da behandlingen foregår i en elektrolytt. Behandlingen har tidligere kun blitt utført på vanntrukket tre for å fjerne klorider. Men behandlingen vil i prinsippet kunne overføres til fjerning av sulfater, noe som bevises med forsøkene med elektrokinetisk behandling, der sulfat trekkes mot anoden i strømkretsen.

En fordel ved bruk av elektroforese vil være at treet ikke tilføres ytterligere kjemiske forbindelser, som igjen kan reagere med de allerede tilstedeværende forbindelsene i treet. Det er dermed ikke fare for nye forbindelser som kan føre til ytterligere nedbrytning eller som fører til poretilstoppelse av treet.

Videre vil behandling med elektroforese kunne gjennomføres både i liten og i større skala. Større funn av vanntrukket tre (som deler fra båter, planker og lignende), oppbevares ofte i større tanker i museumsmagasiner. En elektroforesebehandling vil kunne gjennomføres uten å måtte flytte gjenstandene. Det vil være nok å tilføre elektroder og deretter sette strøm på disse.

Det kan ikke sees noen umiddelbare ulemper ved behandling med elektroforese.

### **3.4 Valg av metode for eksperimentell uttesting**

Etter en gjennomgang av de ulike behandlinger, både de som tidligere er utprøvd (kapittel 2.3) og de som er vurdert som overførbare fra andre områder innen konservering (2.3.1.5, 2.3.1.6, og 2.3.3), fremstår behandling med elektroforese som en behandlingsmetode med mange fordeler for behandling av ubehandlet svovelholdig vanntrukket tre. Dette er også en



metode som ikke ser ut til å tidligere ha blitt testet ut i forhold til fjerning av sulfater. En eksperimentell uttesting av denne metoden vil derfor være hensiktsmessig og vil kunne bidra til utviklingen av en relativt enkel metode for fjerning av svovelsyre i ubehandlet vanntrukket tre.

### **3.4.1 Forbehandling**

Som et ledd i den eksperimentelle uttestingen av elektroforese som behandlingsmetode, ble det vurdert å anvende ulike typer forbehandling og ulike typer elektrolytter. Fordi jernforbindelser i det svovelholdige vanntrukne treet fører til oksidering av treet og en katalysering av oksideringen av sulfider, ble det ansett som fordelaktig å teste ut om hvorvidt forbehandling som fjerner jernforbindelser ville ha en innvirkning på mengden svovelsyre som ble fjernet ved elektroforese. Behandlinger som fjerner jernforbindelser er kompleksdannere som EDTA, EDMA og DTPA og ammonium citrat (se kapittel 2.3.2 for ytterligere informasjon om disse). Det ble valgt å utføre forbehandling med EDTA og ammonium citrat, fordi disse er kompleksdannere som ofte anvendes innen konservering og er lett tilgjengelige. Kompleksdannerne EDMA og DTPA ble ikke testet ut fordi disse er spesiallaget til å trekke ut jern i basiske løsninger, slik at svovelsyren i treet kan nøytraliseres på samme tid. Siden eksperimentene med elektroforese egner å fjerne sulfat, ble det ikke ansett som hensiktsmessig å innføre kompleksdannere som virker inn på denne prosessen. Kompleksdannerne testes ut som forbehandling av treprøvene fordi de løser opp jernsulfater. Det antas derfor at forbehandlingen vil fjerne en del av jernet, samtidig som sulfater fra jernsulfatene løses opp og dermed lettere trekkes mot anoden.

### **3.4.2 Valg av elektrolytt**

Ved behandling med elektroforese på tre har det blitt anvendt destillert vann og løsninger med kaliumnitrat ( $\text{KNO}_3$ ) (Le Baume 1989). Destillert vann inneholder få ioner og leder derfor strøm dårlig. Vann med salter har større ledeevne på grunn av ionene fra saltet, men vil innføre fremmede ioner i behandlingen, med en mulighet for at disse reagerer med det allerede store omfanget av forbindelser som finnes i treet. Selwyn og McKinnon anbefaler bruk av elektrolytter med høy ledeevne, men advarer samtidig at bruk av en saltløsning som elektrolytt vil føre til at temperaturen i løsningen øker (som følge av høy strømføring (ampere)), samt føre til at sulfatet i treet byttes ut med saltet i elektrolytten (2006:89). Det ble derfor valgt å anvende springvann som elektrolytt, fordi denne har bedre ledeevne enn

destillert vann, men vil ikke introdusere salter til treet. Dette valget av elektrolytt støttes av Christian Degriigny (doktor i analytisk kjemi) (pers.komm 02.11.09).

### **3.4.3 Alternative elektrolytter**

Som en videreførelse av behandlingsforsøkene med springvann som elektrolytt ble det også testet ut 2 andre typer elektrolytter. Disse var en løsning med PEG og en løsning med EDTA (begge løst i springvann).

#### **3.4.3.1 PEG-løsning som elektrolytt**

Behandling med PEG er den vanligste behandlingsformen for vanntrukket tre (Fors 2008:7). Behandlingen foregår ved immersjon i løsninger med økt konsentrasjon av PEG over en lengre periode (fra måneder til år avhengig av gjenstandens størrelse). PEG behandlinger påbegynnes som regel med en lav konsentrasjon av en lavmolekylær PEG. Deretter økes konsentrasjonen, og molekylstørrelsen på PEG (Unger m.fl 2001:501). Som et ledd i effektivisering av behandlingen av vanntrukket tre ble det derfor forsøkt å anvende en PEG-løsning som elektrolytt, slik at bulkingsprosessen og fjerningen av sulfater kunne utføres på samme tid.

Det har blitt foreslått av Christian Degriigny (pers.komm. 02.11.09) at en kombinasjonen PEG og svovelsyre vil føre til en nedbrytning av jernsulfater ( $\text{FeSO}_4$ -forbindelser som ferrosulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) og rozenitt ( $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )). Det har ikke lyktes å oppdrive ytterligere litteratur som bekrefter denne antakelsen. Men om antakelsen er korrekt er det en mulighet for at bruk av en PEG-løsning som elektrolytt vil føre til ytterligere uttrekk av sulfat enn ved bruk av springvann. Virkningen vil antas å ha noenlunde samme effekt som bruk av en kompleksdanner, da disse også løser oppjernsulfater.

Det ble valgt å anvende en 10 % løsning av PEG 400. Dette er en vanlig begynnende konsentrasjon og molekylstørrelse for behandling av vanntrukket tre (Unger m.fl. 2001:501).

#### **3.4.3.2 EDTA-løsning som elektrolytt**

Bruk av EDTA er en av de vanligste metodene for å fjerne jern fra organisk materiale og anvendes ofte som en forbehandling for vanntrukket tre (Unger m.fl. 2001: 502)). Som et forsøk på å effektivisere behandling av vanntrukket tre, ble det forsøkt å bruke en løsning av EDTA som elektrolytt, slik at fjerning av jern og sulfater (samt oppløsning av jernsulfater) kan utføres på samme tid.

## 3.5 Oppsett av eksperimentene

Den eksperimentelle uttestingen av elektroforese som behandlingsmetode for fjerning av sulfater involverer til sammen 5 ulike forsøk. Forsøkene er delt opp i 3 hovedeksperimenter og 2 tilleggseksperimenter. For enkelthets skyld vil hovedeksperiment 1 bli omtalt som H1, hovedeksperiment 2 som H2, og hovedeksperiment 3 som H3. Videre vil tilleggseksperiment 1 omtales som T1, og tilleggseksperiment 2 som T2.

I de 3 av hovedeksperimentene ble det anvendt springvann som elektrolytt. Treprøven testet i H1 ble ikke forbehandlet, mens treprøvene i H2 og H3 gjennomgikk forbehandlinger med henholdsvis EDTA og ammonium citrat.

For tilleggseksperimentene ble elektrolyttene endret fra springvann til en løsning av PEG400 for T1, og en løsning av EDTA for T2.

Alle hovedeksperimentene ble seriekoblet til samme strømkilde for å sikre en lik strømføring mellom eksperimentene. Tilleggseksperimentene ble også seriekoblet til en annen strømkilde. Videre hadde alle eksperimentene samme volum elektrolytt, samme behandlingstid og samme type elektroder, alt for å sikre et godt sammenligningsgrunnlag mellom eksperimentene.

## 3.6 Analysemetoder

Som nevnt i teorikapittelet eksisterer ulike analysemetoder for kvantifisering av svovel i tre. Alle de avanserte analysemetodene (se kapittel 2.4.1) er metoder som ikke er lett tilgjengelige for bruk hos mindre konserveringslaboratorier, og metodene er også kostbare å få utført. I tråd med problemstillingen ble det derfor valgt å undersøke bruken av alkalimetrisk titrering, fordi denne metoden er lett anvendelig og kan utføres med utstyr tilgjengelig ved de fleste konserveringslaboratorier.

Teorikapittelet viser at kvantifisering av lave konsentrasjoner svovelsyre er mer problematisk enn ved større konsentrasjoner. Det ble derfor utført en del tester for å bestemme om titrering av svovelsyreløsninger med lave konsentrasjoner (0,5 %, 0,1 % og 0,01 %) lot seg utføre. Metode og resultater for dette foreksperimentet er presentert i vedlegg nr 1. Foreksperimentet viste at det var mulig å bestemme konsentrasjonen til svovelsyre ned til konsentrasjoner på 0,01 % svovelsyre, noe som tilsvarer en konsentrasjon på 0,0018 mol/L. Forsøk på å titrere konsentrasjoner under dette førte til at fargeendringen av indikatoren foregikk over et meget langt tidsrom, noe som gjør titreringen veldig unøyaktig.

De kvantitative analysene med titrering ble utført både på elektrolytter og på prøver tatt fra selve treprøvene. Disse prøvene ble asket (se kapittel 4.2.3), og deretter ble svovelsyren ekstrahert og løsningen titrert. Titrering både på elektrolytter og på treet ble utført for å se om utviklingen av svovelskonsentrasjonen var sammenlignbar hos begge, og som et grunnlag for å understøtte resultater.

Det ble også valgt å gjennomføre analyser ved bruk av en avansert analysemetode. Dette ble gjort for å oppnå tilleggsinformasjon om behandlingene, og anses ikke som et nødvendig ledd når det kommer til en eventuell praktisk gjennomføring av behandlingsmetoden ved en institusjon. Grunnet kostnadsbegrensninger lot det seg kun gjøre å gjennomføre tester med en av de mer avanserte analysemetodene. Av de metodene som ble presentert i kapittel 2.4.1, ble bruk av XPS/ESCA, elementanalyse og XRD vurdert som egnede metoder. Analyser ved SEM og XRF ble ikke ansett som hensiktsmessige da disse kun gir semi-kvantitative resultater. XANES er ikke aktuelt fordi dette er en særdeles kostbar og utilgjengelig analysemetode.

XPS/ESCA og elementanalyse vil kunne gi en kvantitativ bestemmelse av svovelinholdet i treet, og dermed underbygge resultater fra titreringen. XRD kan gi informasjon om hvilke krystallinske mineraler som befinner seg i treet, og ville kunne fortelle om endringer i sammensetningen av svovelforbindelser før og etter behandling. Dette kan videre fortelle noe om hvordan behandlingen virker inn på svovelforbindelsene i treet på et mikronivå, og fortelle om noen av komponentene fra behandlingen har bundet seg til opprinnelige komponenter i treet. Fordi XRD ville gi tilleggsinformasjon som kan være nyttig i forhold til analyser av resultatene fra titreringene ble det valgt å gjennomføre analyser med denne metoden.

I neste kapittel presenteres en detaljert gjennomgang av hvordan de ulike eksperimentene ble satt opp. Det vil også gis begrunnelser for de ulike valgene som er gjort i forhold til oppsett og gjennomføring av eksperimentene og analysemetodene.

## 4 Spesifikk metode – Beskrivelse av det eksperimentelle oppsett

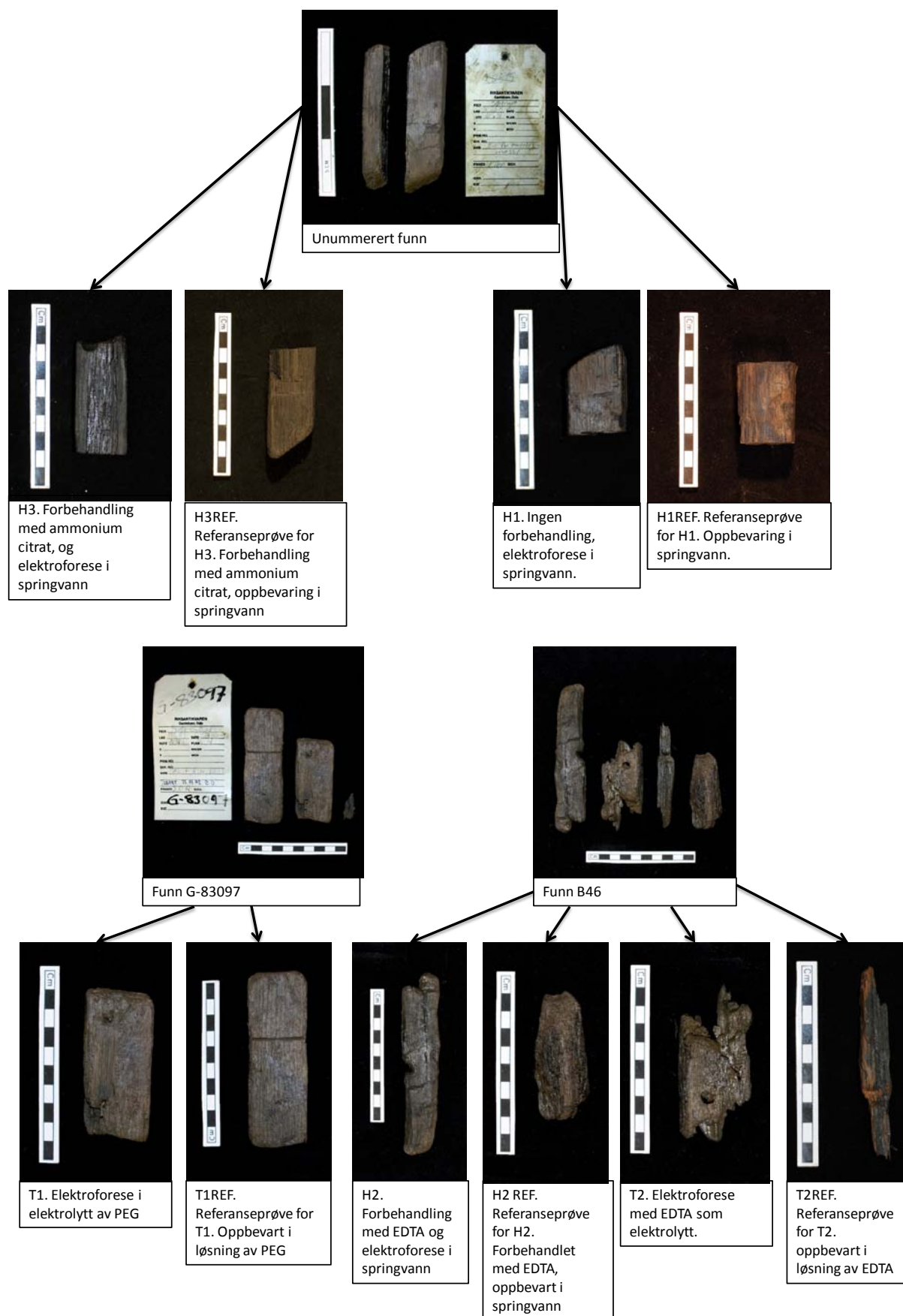
Dette kapittelet gir en nøyaktig gjennomgang av oppsett og gjennomføring av oppgavens ulike eksperimenter. Det gis begrunnelser for de valg som er tatt i forhold til gjennomføring av eksperimentene.

### 4.1 Valg av prøvemateriale

Prøvematerialet anvendt i behandlingsforsøkene er svovelholdig vanntrukket tre. Materialet kommer fra en utgravning på Sørenga i Oslo (1992-1995), og befant seg på magasiner tilhørende Kulturhistorisk Museum i Oslo. Materialet ble oppbevart i tanker med vann, og var ikke behandlet siden utgravning.

Materialet har tidligere blitt testet for svovelinnhold, og analysene ga et totalt svovelinnhold på 1 % (masse), en konsentrasjon som tilsvarer de konsentrasjoner som er funnet for Vasa, Mary Rose og Kronan (Yvonne Fors, pers.komm. til Anders Helseth Nilsen (konservator ved KHM), 31.08.06)

Prøvematerialet som ble anvendt kom fra 3 ulike funn, der funnene inneholdt 2-4 biter. For å gi et godt sammenligningsgrunnlag ble trebiter fra samme funn anvendt i samme type behandlinger og som referanseprøver. Under følger en skjematisk oversikt over hvilke treprøver som ble anvendt til de ulike behandlinger og til referanseprøver.



Illustrasjon 4. Prøver til de ulike behandlingene

Størrelsen på treprøvene anvendt i forsøkene ble bestemt ut fra det tilgjengelige materialet i magasinene. Funnene som ble valgt til behandlingsforsøkene var mindre funn som ikke ble regnet som betydningsfulle, da trebitene i funnene ikke kunne identifiseres som spesifikke gjenstander.

## **4.2 Dokumentasjon**

Før treprøvene ble brukt i behandlingsforsøkene ble de dokumentert ved fotografering (se vedlegg nr 6), og tretype ble identifisert.

### **4.2.1 Identifikasjon av tresort**

Det ble utført en identifisering av funnenes tresort, slik at eventuelle resultater fra behandlingseksperimentene kan vurderes også ut fra tresortens spesielle egenskaper og kjemiske sammensetning. Identifikasjonen er også viktig i forhold til resultatenes reproduserbarhet.

Funn G- 83097 og det unummererte funnet var utstyrt med en informasjonsseddel som blant annet informerte om at treet var karakterisert som eik. (Det er ikke informert om hvordan denne karakteriseringen er utført, men det antas at det i det minste fall er utført ved visuell undersøkelse av tverrsnittet, som på eik er lett å se med det blotte øyet, og har en karakteristisk utforming (Hoadley 1990:100)).

Det ble valgt å utføre en identifisering av tresort selv om det var gitt informasjon om denne hos noen av funnene, for å sikre at riktig tresort var identifisert.

Identifisering av tresort ble utført ved å ta et tverrsnitt, et tangentialt snitt og et lengdesnitt av treet. Snittene ble tatt ved å anvende et nytt barberblad, og forsiktig dra dette langs overflaten slik at det fjernes et tynt snitt. Snittet plasseres så på et mikroskopiglass, det tilsettes noen dråper vann, og et dekkglass plasseres over. Deretter undersøkes alle de 3 snittene under mikroskop.

### **4.2.2 Kvantitativ analyse av svovelsyreinnholdet i prøvene**

Titring av elektrolytter, referanseløsninger og askeprøver ble utført både før og etter behandling. Fremgangsmåten var den samme før og etter.

Titring av elektrolytter og referanseløsninger ble utført på grunnlag av en forundersøkelse som utredet om det lot seg gjøre å titrere lave konsentrasjoner av svovelsyre (se vedlegg 1). Basert på dette ble det anvendt en titrant av natriumhydroksid (NaOH) med en

konsentrasjon på 0,00125M. Prøvene tatt fra elektrolyttene og referanseløsningene ble satt til 10ml løsning, da dette ikke førte til en for stor reduksjon i elektrolyttens totale volum (og dermed forhåpentligvis ikke virket inn på konsentrasjonen av løsningen).

Det ble anvendt fenolftalein som indikator. Denne indikatoren endrer farge fra fargeløs til rosa ved pH 8.2. Som vist i kapittel 2.4.2 er ekvivalenspunktet for svovelsyre og natriumhydroksid pH 7,14. Men selv om fargeendringen hos indikatoren skjer ved en høyere pH enn ekvivalenspunktet vil dette ikke utgjøre noen merkbar forskjell i beregnet konsentrasjon. Dette kommer av at pH endrer seg meget raskt nær ekvivalenspunktet, slik at mengden tilsatt titrant mellom 7,14 og 8,2 er meget lite (Titrations.info 2009)

Ved alkalimetrisk titrering av lave konsentrasjoner av syre endres fargen på indikatoren fra (for fenolftalein) fargeløs til rosa over et lengre intervall av antall milliliter tilsatt titrant. Dette gjør målingene mindre nøyaktige fordi bestemmelsen av når indikatoren skifter farge er vanskelig, og baseres dermed på subjektive valg. Resultatene fra foreksperimentet viste at fargeendringen var noe langsom. Det punktet der prøveløsningen gikk over til en unison lys rosa farge ble derfor satt som standard for avlesningene av antall ml brukt titrant.

Resultatene fra den kvantitative analysen kan derfor ikke anses som eksakte mål på konsentrasjonen av svovelsyre i treet, men som omtrentlige konsentrasjoner. Analysene utføres derimot etter samme framgangsmåte både før og etter behandlingene, noe som gjør at selv om kvantifiseringen er omtrentlig og ikke eksakt, kan resultatene før og etter behandling sammenlignes, for slik å undersøke om behandlingen har ført til (omtrentlige) endringer i konsentrasjonen av svovelsyre.

For titrering generelt gjelder en del feilkilder og feilprosent som følge av fremgangsmåten. Volum av titranten ble i titreringen målt til nærmeste 0,1ml. Feilprosenten i forhold til denne volumbestemmelsen avhenger av hvor stor del av det totale volumet av titrant i byretten. Ved omslag etter 1ml titrant oppnås en feilprosent på 10 %. Ved omslag etter 10ml brukt titrant reduseres feilprosenten til 1 % (Titrations.info 2009). Ideelt sett burde ekvivalenspunktet i titreringen derfor skje etter størst mulig anvendt volum av titranten. Ved forundersøkelsen av titrering lyktes det ikke å finne en konsentrasjon av NaOH som ga gode resultater ved omslag etter et stort volum tilsatt titrant. Resultatene som oppnås ved titreringen vil derfor ha feilprosent på opp mot 10 %, der lave konsentrasjoner vil ha en mye høyere feilprosent enn høye konsentrasjoner.



Oppmålingen av 10ml prøveløsning ble utført med en gradert målekolbe (10ml), som har en feilmargin på 0,1ml (1 %). Feilprosenten for en 50ml byrette ligger på 0,1 % (Titrations.info 2009).

### 4.2.3 Askeprøver

Framgangsmåten for asking av treprøver er basert på fremgangsmåten presentert i Rowell m.fl (2005:61-62), samt erfaringer gjort av konservator Susan Braovac (pers.komm. 12.11.09).

1 gram tre fjernes fra treprøven ved bruk av skalpell. Fordi sulfatene befinner seg i overflaten og behandlingene trolig kun rekker å påvirke sammensetninger i overflaten (tar lengre tid å trekke lengre inn), blir prøvene hentet fra treprøvenes overflate. Prøvene plasseres deretter i en ovn til de er tørre, i dette tilfelle ved 60 grader i ca 12 timer.

Askingen foregår ved 574 grader Celsius, og ble utført i en forbrenningsovn av type *Nabertherm laboratory furnace*, type *B150* (se bilde nr 1). Under selve brenningen oppbevares prøvene i porselensdigler med lokk som tåler de høye temperaturene.



Bilde nr 1. Forbrenningsovn anvendt til asking

Asking av tre utføres som regel for å finne mineralinnholdet i tre. For å finne mineralinnhold er det viktig å utføre eksakte målinger av treprøvens vekt før og etter brenning. Fordi forskjellen i vekt før og etter brenning er så liten, veies også porselensdiglene. For å sikre at porselensdiglenes vekt ikke varierer som følge av relativ fuktighet, må disse forbehandles før bruk. Forbehandlingen består av å brenne dem i ovnen ved 575 grader (i dette tilfelle ble brenningen utført i 2 timer) slik at de oppnår en konstant vekt. Deretter tas diglene og lokkene ut, nedkjøles noe, og plasseres deretter i en tett beholder fylt med silicagel (se bilde 2).

Silicagelen fører en veldig lav relativ fuktighet i beholderen (under 5 % ), og trekker også ut eventuell fuktighet fra digler og lokk. Digler og lokk ble oppbevart i klimabeholderen i 1 time, slik at alle diglene var tørre når de ble veid. Veiingen ble utført på en analysevekt (tre desimaler). Først ble diglene veid, deretter digler og prøven, og tilslutt digler med prøve og med lokk. Fordi både digler og lokk varierer i vekt ble disse veid separat, og holt til samme prøve gjennom hele prosessen. Etter veiing ble diglene (med prøver og lokk) plassert i ovnen igjen, ved 575grader i 24 timer.



Bilde nr 2. Porselensdigler plassert i klimabeholdere fylt med silicagel.

Etter brenning ble diglene fjernet fra ovnen, nedkjølt noe, og igjen plassert i klimabeholderen i 1 time. Deretter ble prøvene igjen veid, både med lokk, kun digel og prøve og kun digel. Ut fra resultatene fra veiingene var det mulig å regne ut mineralinnholdet i prøvene, der vektforskjellen regnes ut som en prosentandel av treets tørrvekt (Rowell m.fl. 2005:61-62)

Grunnet begrensninger i antall tilgjengelige porselensdigler ble det kun mulig å gjennomføre 5 asketester før behandlingene startet. 1 av disse ble anvendt til forundersøkelse av titreringsmetoden, se vedlegg 2. De 4 andre danner referansegrunnlaget til alle de 5 elektroforesebehandlede prøvene, samt referanseprøvene. Førprøvene ble derimot valgt ut slik at alle de 3 funnene er representert. Hvert funn kommer fra samme bevaringsmiljø og det foretas derfor en antakelse om at disse kan ha omtrentlig samme sulfatinnhold, slik at de kan brukes som referanseprøver for flere prøver.

Titring av askeprøver ser ikke ut til å være rapportert i litteraturen, og det var derfor nødvendig å utføre et foreksperiment for å undersøke om metoden lar seg gjennomføre.

Metode og resultater er presentert i vedlegg 2. Titrering av treaske ble ansett som mulig å gjennomføre av kjemiker Mikkel Christensen (pers.komm 05.11.09)

Basert på forundersøkelsen som viste at det lot seg gjøre å titrere en ekstraksjon av asken, ble følgende framgangsmåte fulgt. Asken fra hver treprøve ble delt i 2 like deler, slik at det kunne gjennomføres 2 titreinger av hver prøve, og begge ble deretter tilsatt 10ml springvann. Prøvene ble deretter plassert i ovnen ved 60 grader i 12 timer. Prøvene ble så kjølt til romtemperatur, og titrert mot 0,00125M NaOH. Det ble tilsatt 1 dråpe fenolftalein indikator

#### **4.2.4 XRD**

Prøver til analyse ved XRF ble tatt fra 3 prøver før behandling og 7 prøver etter behandling. På grunn av begrensninger i forhold til kostnader lot det seg ikke gjøre å analysere ytterligere prøver. Hver av de 3 førprøvene ble tatt fra de 3 funnene som treprøvene kom fra (se kapittel 4.1). Siden hvert funn er anvendt til samme type behandling ble det antatt at en prøve fra hvert funn kunne anvendes som referanse for alle behandlingene. Dette baseres på antakelsen at treprøvene i samme funn har noenlunde lik sammensetning av svovelforbindelser, fordi alle trebitene i et funn har blitt bevart under samme bevaringsforhold.

For prøvene tatt etter behandling ble det latt være å ta prøver fra treprøvene i referanseløsningene H1, H2 og H3, et valg basert på at endringer i sammensetning av svovelforbindelsene ved bruk av EDTA og PEG elektrolytter ville være mer interessant å undersøke, og derfor kunne nyte godt av å ha referanseprøver som sammenligningsgrunnlag. Prøvene til XRD ble tatt fra overflaten av treprøvene, og for de treprøvene som var elektroforesebehandlet ble prøvene tatt fra den siden som var eksponert mot anoden. Det var et krav at prøvene skulle være på ca 1mm<sup>3</sup>. Prøvene ble tatt fra det fuktige treet, og deretter tørket ved 60 grader over natten. Størrelsen på prøvene var noe større en den anbefalte mengden.

Prøvene ble levert for XRD-analyse ved Tøyen Museum i Oslo.

#### **4.2.5 Merckoquant spot-tester**

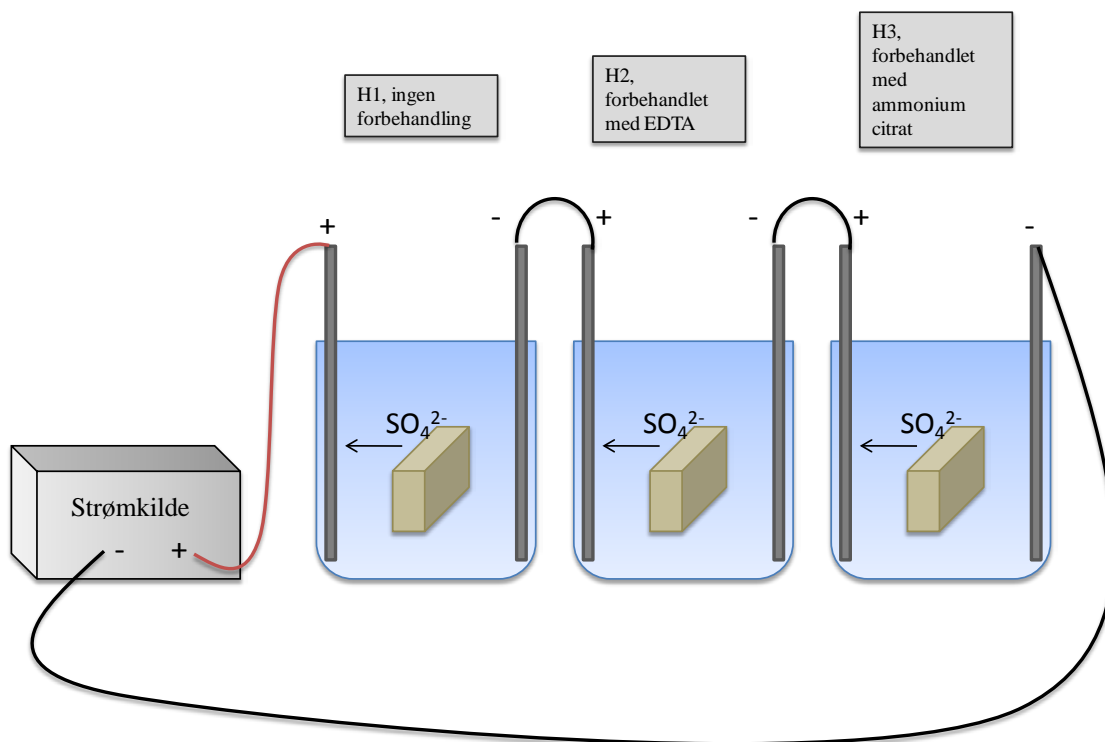
Spot-tester fra Merckoquant ble brukt til å teste sulfat- og jerninnhold i elektrolytter og referanseløsninger. Sulfattesten har en nedre påvisningsgrense på 200mg/L, og gir informasjon om endringer i konsentrasjon i intervaller på minimum 200mg/L. Det antas at metoden vil være for grov til å påvise endringer i sulfatkonsentrasjon, men metoden testes ut

både for å se om denne enkle metoden kan gi brukbare resultater, og for å underbygge eventuelle andre resultater oppnådd gjennom andre analysemetoder. Spottesten for jern kan påvise jern ned til 3mg/L, og det antas derfor at denne testen bedre kan påvise lave konsentrasjoner av jern og endringer i disse konsentrasjonene.

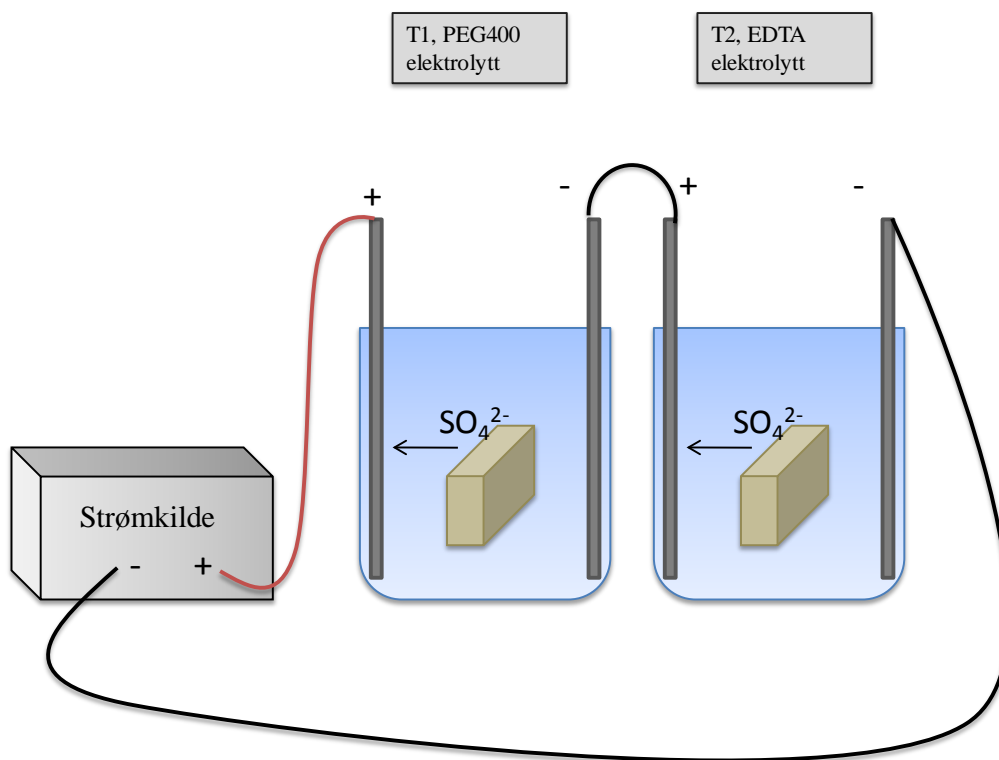
Spot-testene ble anvendt til å teste jern og svovelinnhold i elektrolyttene etter 5 og 10 dager, og i referanseløsningene etter 10 dagers behandling. Testene ble utført ved å dyppe test-stripsen i løsningen i 1 sekund, og deretter vente henholdsvis 10 sekunder og 2 minutter for resultatet for sulfat- og jerninnhold. Resultatet ble visuelt sammenlignet med en fargeskala på pakken.

### 4.3 Oppsett av eksperimentene

Oppsettet av de i alt 5 elektroforeseeksperimentene ble gjennomført så identisk som mulig for å oppnå et godt sammenligningsgrunnlag. Som nevnt i den generelle metoden (kapittel 3.5) ble de 3 hovedeksperimentene og de 2 tilleggseksperimentene seriekoblet til en strømkilde for å gi en lik strømføring (ampere) gjennom alle eksperimentene, og gi et godt sammenligningsgrunnlag (se illustrasjon 4, 5 og bilde 3).



Illustrasjon 5a. Oppsett av hovedeksperimentene



Illustrasjon 5b. Oppsett av tilleggseksperimentene

Volten hos de 2 strømkildene ble satt til maksimum, noe som ga en gjennomsnittelig volt på 28,5 for hovedeksperimentet og en 16,2V for tilleggseksperimentet. Christian Degrigny (pers.komm. 02.11.09) foreslår, ut fra egne erfaringer, bruk av 15V. Eksperimenter utført av La Baume ble utført ved en volt på 20 (1989:154). Basert på disse kildene ble det derfor bestemt å anvende ev volt som lå i det foreslåtte området (15-20V), men for å sikre at behandlingene fikk den fulle virkning ble volten satt til det som strømkilden maksimum kunne yte for dette eksperimentoppsettet, en volt som delvis samsvarer med anbefalt volt.

Basert på eksperimenter utført La Baume (1989) for fjerning av klorider ved elektroforese, samt erfaringer gjort av Christian Degrigny (pers.komm. 02.11.09) ble det valgt å bruke elektroder av rustfritt stål. Dette vil motvirke at metallet i elektrodene virker inn på ionesammensetningen i elektrolytten, fordi disse selv ikke oksideres eller reduseres og slik skaper metallioner som beveger seg ut i løsningen.

I alle eksperimentene ble treprøvene plassert slik at mest mulig av overflaten ble liggende parallelt med elektrodene. Forsøk utført av La Baume viste at denne plasseringen (i motsetning til å plassere treet med kortendene mot elektrodene) førte til et raskere uttrekk av forbindelser i treet fordi en større del av overflaten er eksponert til strømføringen (1989:154-155). I La Baumes forsøk var avstanden mellom elektroder og gjenstand satt til 7,25cm, når gjenstanden var plassert parallelt med elektrodene (1989:155). Fordi dette ga gode resultater

ved kloridfjerning ble det valgt å ta i bruk en omtrentlig lik avstand i elektroforeseforsøkene i denne oppgaven. Treprøvene ble plassert i en netting av plastfiber. Nettingen ble deretter hengt mellom elektrodene fra en trepinne ved hjelp av bomullstråder.

Det ble benyttet 3 liter elektrolytt i alle forsøkene. Denne mengden ble valgt som en konsekvens av at avstanden mellom elektroder og treprøven ble satt til rundt 7 cm.

Alle behandlingene (inkludert behandlingene av referanseprøvene) ble utført i 10 dager.

Resultater fra La Baumes forsøk med elektroforese for fjerning av klorider viste at en stor del av ekstraksjonen fant sted etter 113 timer ( $\approx 5$  dager). Behandlingene ble utført i 1818 timer ( $\approx 76$  dager), men omtrent halvparten av den totale ekstraksjonsmengden var trukket ut av treet etter ca 5 dager (1989:156).

Behandlingstiden i forsøkene utført av Christensen varierer fra 4 til 20 dager (2009). Behandlingstiden varierer fordi motstanden i eksperimentene varierte ut fra hvor mange volt som ble anvendt, samt hvor fuktig treet var. Av praktiske årsaker lot det seg ikke gjøre å utføre behandlingen i 20 dager, en behandlingstid som ga de beste resultatene ved elektrokinesisk behandling (resultater som også var basert på andre faktorer) (Christensen 2009). Basert på Christensens og La Baumes forsøk ble det bestemt å kjøre forsøkene over en periode på 10 dager. Hvis ekstraksjonen av sulfat ligner ekstraksjonen av klorider vil dette føre til at mer enn halvparten av sulfatene fjernes fra treet, og dermed forhåpentligvis gi gode resultater i forhold til analyse av sulfatinnhold før og etter behandling.



Bilde 3. Oppsett av hoved- og tilleggseksperimenter. Hovedeksperimentet er til høyre i bildet

### 4.3.1 Forbehandlinger og elektrolytter

Treprøven i hovedeksperiment 2 gjennomgikk en forbehandling med dinatrium EDTA. Erfaringer fra bruk av EDTA på tre fra Mary Rose viste at behandling over 24-36 timer førte til en mykgjøring av treet (Grattan og Clarke 1987:195). Basert på dette ble det valgt å utføre forbehandlingen med EDTA i 24 timer. I forhold til konsentrasjon på løsningen anbefaler Grattan og Clarke (1987:195) en konsentrasjon på 5 %. Basert på egne erfaringer foreslår Christian Degriigny (pers.komm. 02.11.09) en konsentrasjonen på 1 % (w/v). Det er mulig at mykgjøringen av treet som følge av EDTA behandling var et resultat av bruk av 5% EDTA, men dette nevnes ikke spesifikt av Grattan og Clarke (1989:195). Det ble valgt å anvende en konsentrasjon på 1 % (w/v) i 24 timer, for slik å sikre at ingen mykgjøring av treet forekom. Konsentrasjonen ble også valgt fordi det i tilleggseksperiment 2 brukes en elektrolytt av EDTA. Behandlingen går over 10 dager og de er derfor en sjanse for at en mykgjøring finner sted. Ved en lav konsentrasjon av EDTA kan det antas at risikoen for mykgjøring reduseres. Det ble bevisst anvendt samme konsentrasjon av EDTA for forbehandlingen i H1 og elektrolytten i T2, slik at resultatene fra behandlingene lettere kan sammenlignes.

For hovedeksperiment 3 ble treprøven forbehandlet med ammonium citrat. MacLeod m.fl har anvendt en løsning på 2 % (w/v) ammonium citrat til behandling av vanntrukket tre (MacLeod m.fl 1993:207), men kilden sier ingenting om behandlingstid. Christian Degriigny (pers.komm. 02.11.09) anbefaler en konsentrasjon på 1 % (w/v), og en behandlingstid på 2 døgn. Det ble valgt å følge Degriignys råd, fordi dette vil gi samme konsentrasjon av kompleksdannere hos begge forbehandlingene. Behandlingstiden ble satt til 2 døgn, noe som er dobbelt av behandlingstiden satt for EDTA forbehandlingen. På tross av at dette fører forskjeller i behandlingstid, anses begge forbehandlingene å utføres ved et minimumlengde av behandlingstid.

For tilleggseksperiment 1 (T1) ble det ble valgt å anvende en 10 % løsning av PEG 400. Valget er basert på at dette er en vanlig begynnende konsentrasjon og molekylstørrelse for behandling av vanntrukket tre (Unger m.fl. 2001:501).

I det neste kapittelet presenteres resultatene fra de ulike eksperimentene. Vurderingen og analyser av resultatene gis i samme kapittel, mens en konklusjon gis i kapittel 6.

## 5 Presentasjon og diskusjon av resultater

I dette kapitlet presenteres alle resultater fra de ulike undersøkelser og analyser som er gjennomført gjennom eksperimentsperioden. Resultatene følges av forklaringer og diskusjoner. En sammenlignende analyse/diskusjon gis i neste kapittel.

Kapitlet starter med resultatene fra treidentifikasjonen, og beregning av fuktighetsinnhold, deretter presenteres den fotografiske dokumentasjonen av treprøvene før og etter behandlinger. Så følger resultatene fra analyser av elektrolytter og referanseløsninger, etterfulgt av resultater fra analysene av askeprøver. Tilslutt presenteres resultatene fra xrd-analysene.

### 5.1 Treidentifikasjon

Treidentifikasjonen ble utført ut fra snittprøver tatt fra ett av de 3 funnene brukt i forsøkene. 2 av funnene (G-83097 og et unummerert funn) var utstyrt med informasjon som fortalte at det dreide seg om tresorten eik. Det lot seg ikke ta snittprøver av det funnet som ikke var identifisert (B46) fordi overflaten på trebitene var veldig nedbrutt. Det ble derfor valgt å ta prøver fra det unummererte funnet fordi dette var noe mindre nedbrutt i overflaten, og slik verifisere om det dreide seg om tresorten eik.

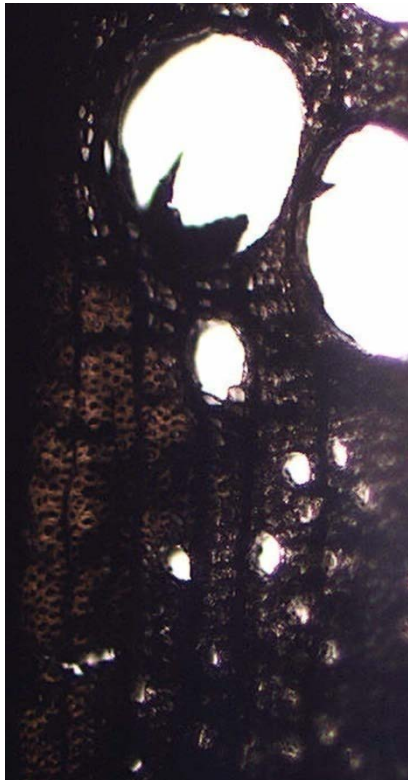
Eik er også mulig å identifisere på et makronivå, og identifiseringen av funnene G-83097 og B46 ble identifisert ved å studere tverrsnittet med lupe, og sammenligne dette med bilder fra litteraturen, samt tverrsnittet (makro) fra det unummererte funnet (se bilde 6).

På grunn av en nedbrutt overflate var det noe problematisk å ta ut et godt tverrsnitt, noe bildene under bærer preg av. Det lar seg allikevel gjøre å gjennomføre identifikasjonen basert på de karakteristikkene bildene viser.





Bilde 4. Tverrsnitt (50x)



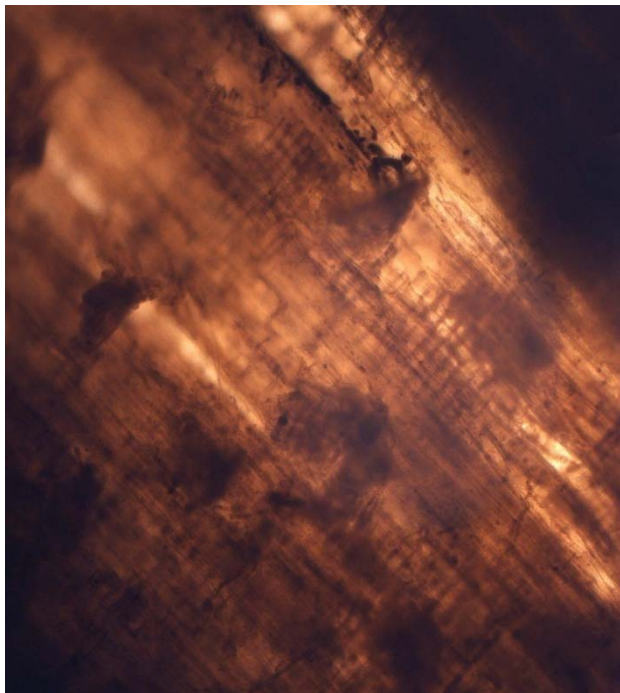
Bilde 5.Tverrsnitt (50x)

Tverrsnittene avbildet (nr 4) over viser tydelig overgangen mellom sommerved og vårved, der de store vedrørene befinner seg i vårveden og de små i sommerveden. Den store forskjellen i

størrelsen på vedrørene i vår og sommerved tilsier at tresorten er ringporet. Forskjellen er mulig å se med det blotte øyet (Hoadley 1990:100). Tverrsnittet viser at vedrørene i vårveden har tyller. Tyller kommer av at parenkymceller nær vedrøret vokser inn gjennom porene i celleveggene og tetter igjen vedrørene (Jørgensen 1989:40). Nordiske ringporete treslag med tyller kan være eik eller alm. Begge disse treslagene finnes i Sør-Norge, der funnet er gjort. For å kunne bestemme hvilket av de to mulige treslagene det dreier seg om, er det mulig å se på formen på vedrørene i sommerveden. I alm (*Ulmus glabra*) har disse form som bølgete bånd som går i tangential retning (på tvers av margstrålene). I eik (*Quercus robur*) danner vedrørene i sommerveden felter som strekker seg i radial retning (med margstrålene). Margstrålene kan sees på tverrsnittet på bilde nummer 5. De kan også sees på det makroskopiske tverrsnittet (bilde nr 6). Tresorten kan derfor identifiseres som eik (*Quercus robur*) (Jørgensen 1989:36).

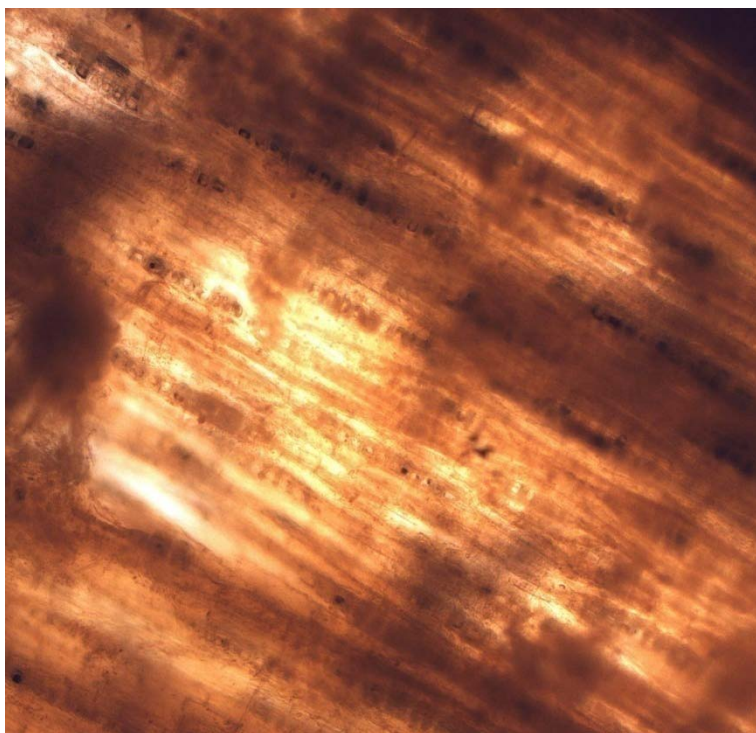


Bilde nr 6. Makroskopisk tverrsnitt



Bilde nr 7. Radialt snitt 50x

Det radiale snittet (bilde 7) viser margstråler i et lengdesnitt. For eik vil margstrålene være homogene, noe som betyr at margstrålene består av flere typer celler av ulik utforming (Hather 2000:8,48). Dette lot seg ikke påvise ved den mikroskopiske undersøkelsen.



Bilde nr 8. Tangentialt snitt 50x.

Det tangentielle snittet (bilde nr 8) viser margstråler i tverrsnitt. Hos eik finnes både enlagete og flerlagete margstråler, der flerlagete er sjeldnere enn enlagete (Hather 2000:48). Det tangentielle snittet viser enlagete margstråler. Tresorten lar seg ikke identifisere ut fra dette snittet, men funnene samsvarer med identifikasjonen allerede gjort på grunnlag av tverrsnittet.

De makroskopiske tverrsnittene fra funnene G-83097 og B46 viser store og tydelige porer i vårveden. En sammenligning med det makroskopiske tverrsnittet for det unummererte funnet viser store likhetstrekk, og det antas derfor at alle funnene består av tresorten eik (*Quercus robur*).

## 5.2 Fuktighetsinnhold

$$\frac{\text{Vekt av vått tre} - \text{vekt etter tørking}}{\text{vekt av tørt tre}} \times 100\%$$

Tabell 1			
Eksperimenter	Vekt av vått tre (g)	Vekt av tørt tre (g)	Fuktighetsinnhold %
Før behandling			
H1 og H3	1	0,18	455
T1	1	0,11	809
H2	1	0,22	354
T2	1	0,21	376
Gjennomsnittelig fuktighetsinnhold før behandling er 498 % $\approx$ 500 %. Hvis fuktighetsinnholdet for T1 fjernes fra utregningen av gjennomsnittet gir det et fuktighetsinnhold på 395% $\approx$ 400%.			
Etter behandling			
H1	1	0,23	334
H2	1	0,22	354
H3	1	0,19	426
T1	1	0,20	400
T2	1	0,10	900 482
H1 referanse	1	0,17	488
H2 referanse	1	0,10	900
H3 referanse	1	0,13	669
T1 referanse	1	0,19	426
T2 referanse	1	0,22	354 567
Gjennomsnittlig fuktighetsinnhold etter behandling er 525 % $\approx$ 500%. Hvis fuktighetsinnholdet for T2 og H2 referanse fjernes fra utregningen av gjennomsnittet gir det er fuktighetsinnhold på 431 % $\approx$ 400 %			

Tabell 1 viser at fuktighetsinnholdet i treet ligger på 400-500 %. Det oppnås et fuktighetsinnhold på 400 % når de høyeste verdiene utelates. Verdiene utelates fordi det antas at de unormalt høye verdiene kun er et resultat av at beregningen utføres på veldig små mengder materiale. Treprøvene viser dermed et generelt fuktighetsinnhold på rundt 400 %, noe som tilsvarer overgangen mellom klasse I og II i forhold til nedbrytningsgrad. Klasse I betegner tre som er mest nedbrutt, og har et fuktighetsinnhold på over 400 %. Klasse II er middels nedbrutt tre, med et fuktighetsinnhold på mellom 185-400 %. Ved klasse II er overflaten samt en god del av de indre delene av treet nedbrutt (Rowell, 1990:8), noe som ser ut til å stemme godt visuelle undersøkelser av treet. En visuell undersøkelse av de indre delene av de trebitene som ble saget i to deler, viste få tegn til nedbrutt tre i de indre delene, noe som underbygger antakelsen om at det gjennomsnittelige fuktighetsinnholdet ligger rundt 400 % og ikke rundt 500 %.

### **5.3 Fotografering**

Fotografiene tatt av treprøvene anvendt i eksperimentene er presentert i vedlegg 6.

Behandlingene førte ikke til noen forskjeller i treprøvenes utseende.

### **5.4 Resultater fra analyser utført på elektrolytter og referanseløsninger**

Tabellene under viser resultatene fra titreringer utført på elektrolyttene og på referanseløsningene anvendt i eksperimentene. Titreringer ble utført etter 5, 7, 9 og 10 dager. Hver titrering ble utført 2 ganger. Gjennomsnittet av de titreringene er brukt ved omregningen fra antall milliliter anvendt titrant til konsentrasjon av svovelsyre i millimol pr liter (mmol/L). En tabell over antall ml anvendt titrant for hvert titreringsforsøk er gitt i vedlegg nr 3, og en detaljert gjennomgang av omregningen fra antall milliliter anvendt titrant til svovelsyrekonsentrasjon i mmol/L er gitt i vedlegg nr 4.

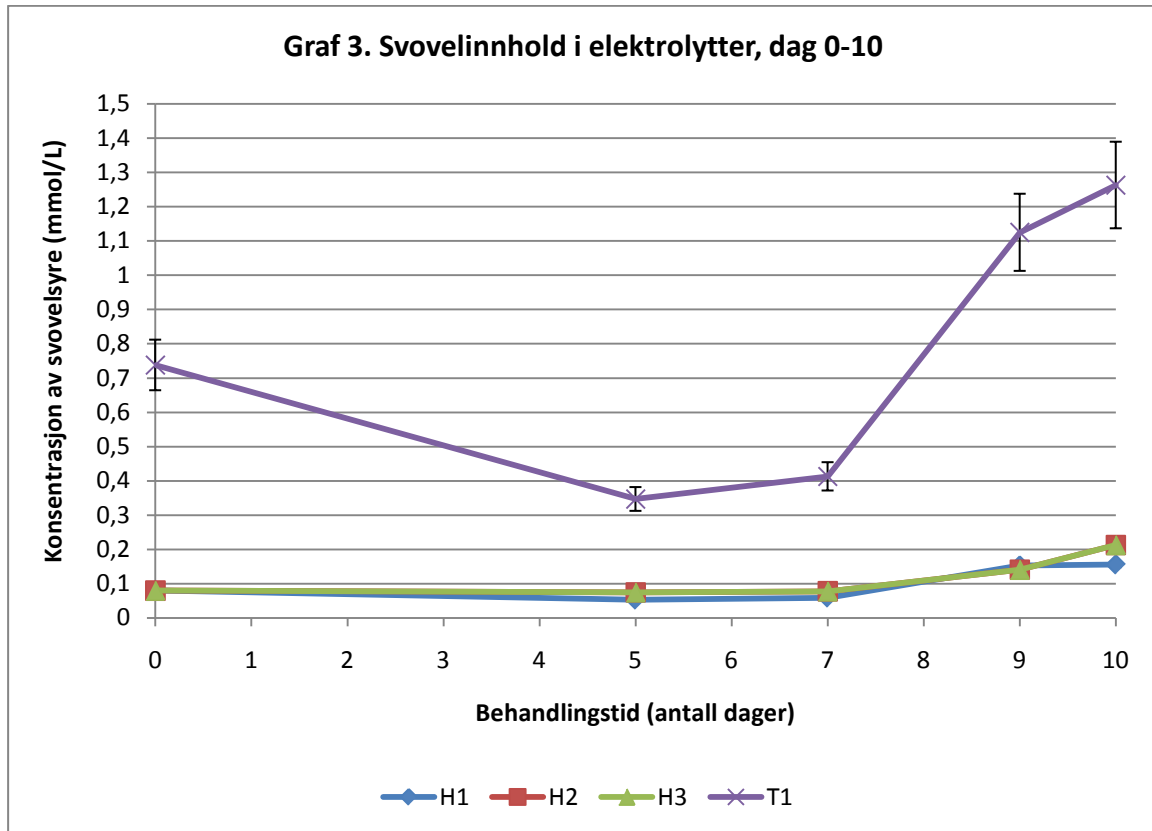
Resultater fra T2 er ikke inkludert i tabellen under fordi det ikke lot seg gjøre å titrere en løsning av EDTA. Det lot seg dessverre heller ikke gjøre å finne en alternativ metode for titrering av EDTA-løsningen. Resultatene fra behandling T2 blir derfor kun basert på resultatene fra asketitrering og Merckoquant tester. Grunnen til at EDTA ikke lar seg titrere antas å ha med dens kjemiske sammensetning som kompleksdanner å gjøre, men eksakt en eksakt årsak er ikke påvist etter søk i litteraturen.

Tabell 2				
Eksperiment/Dag i behandlingen	H1, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i mmol/L	H2, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i mmol/L	H3, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i mmol/L	T1, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i mmol/L
Dag 0	0,080*	0,080*	0,080*	0,738**
Dag 5	<i>0,053</i>	<i>0,075</i>	0,144	<i>0,347</i>
Dag 7	<i>0,059</i>	<i>0,078</i>	0,225	<i>0,413</i>
Dag 9	0,153	0,141	0,306	1,125
Dag 10	0,156	0,213	0,438	1,263
* Svovelinnhold i rent vann, beregnet ved titrering. ** Svovelinnhold i en ren løsning av 10 % PEG 400, beregnet ved titrering.				

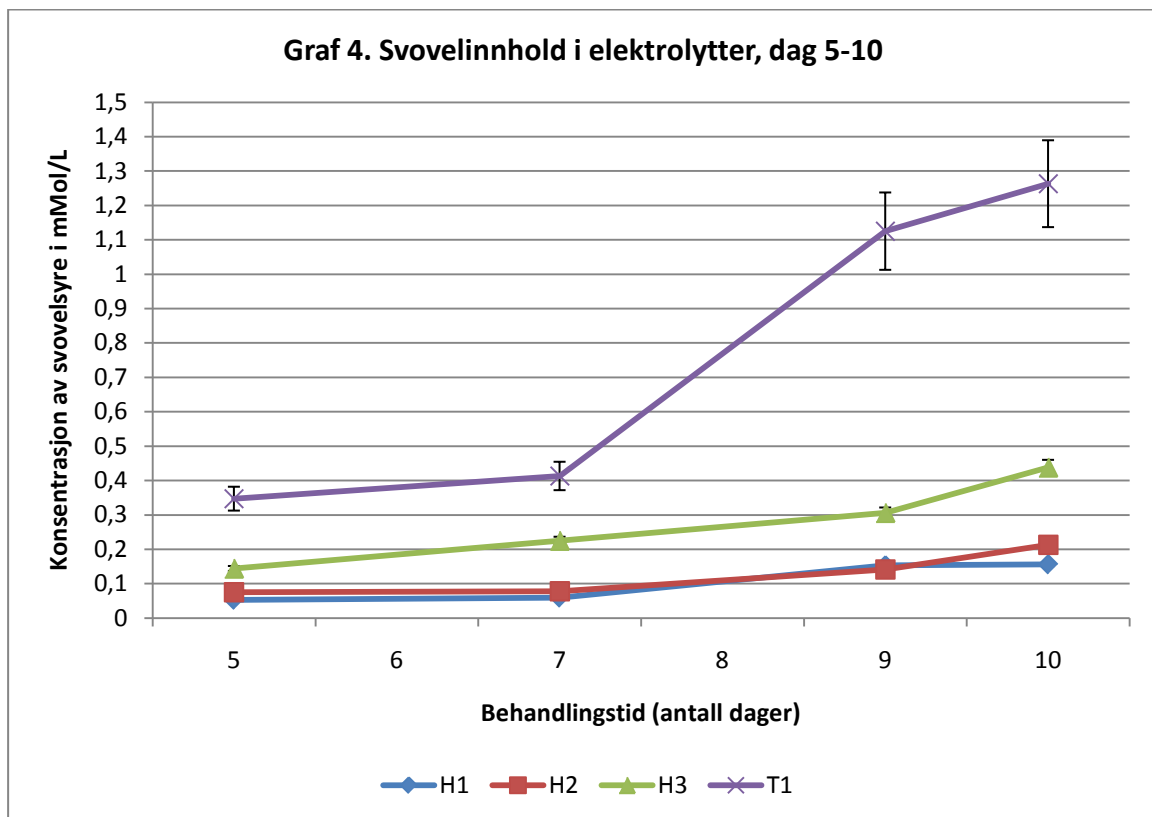
Tabell 2 viser at noen av konsentrasjonene for svovelsyre ligger under konsentrasjonen for de rene løsningene (Dag 0) anvendt som elektrolytter. Disse resultatene er markert i kursiv. For H1 og H2 ligger resultatene så tett opp under 0,08mmol/L at det antas at nivået er det samme som hos springvann og at elektrolytten ikke har oppnådd et økt svovelinnhold i løpet av de 7 første dagene av behandlingen. For T1 ligger verdiene for dag 5 og 7 derimot på rundt halvparten av startverdien. Det antas at disse verdiene er feilaktige, og i virkeligheten ligger nærmere startverdien for behandlingsløsningen. Dette betyr at konsentrasjonen av svovelsyre først øker i elektrolytten ved dag 9 og 10.

Som vist i kapittel 4.2.2 ligger feilprosenten for titreringene på mellom 1-10 %. 10 % gjelder for de laveste konsentrasjonene påvist. Dette kan ha innvirkning på tolkningen av resultatene. Feilprosenten er ikke lagt inn i de tabellene som titreringsresultatene presenteres i, men er markert i de grafiske framstillingene (graf 1-3). På grunn av begrensninger i utformingen av tabellene er det lagt inn en feilprosent på 10 % uavhengig av om konsentrasjonen er lav eller høy. Høye konsentrasjoner må derimot vurderes ut fra lavere feilprosjenter, rundt 1 %.





Graf 3. Svovelinnhold i elektrolytter dag 1-10



Graf 4. Svovelinnhold i elektrolytter, dag 5-10

I graf 3 og graf 4 presenteres utviklingen i svovelsyrekonsentrasjon over tid. Graf 3 viser utviklingen over hele den 10 dagers behandlingsperioden, mens graf 4 viser et mer detaljert utsnitt av utviklingen mellom dag 5 og 10. I graf 1 er utgangsverdiene tatt med som startpunkt for grafene. Som kommentert for tabell 1 ligger startverdiene over verdiene for dag 5 og 7 for eksperimentene H1, H2 og T1. Dette er spesielt tydelig for T1, der grafen viser en markert reduksjon i konsentrasjon mellom behandlingsstart og dag 5

Graf 3 gir et bedre overblikk over utviklingen av svovelsyrekonsentrasjonen for eksperimentene H1, H2 og H3. Alle elektrolyttene viser en svak økning i konsentrasjon ved dag 9 og 10 i behandlingstiden. For H3 er økningen større enn hos H1 og H2.

Tabell 3 – Forskjell mellom start og sluttkonsentrasjoner				
Eksperiment	H1	H2	H3	T1
Økning i svovelsyre (mmol/L) fra dag 0 til dag 10	0,073	0,133	0,359	0,525

Tabell 3 viser økningen i konsentrasjon av svovelsyre mellom startverdier og sluttverdier (Dag 10) for elektrolyttene. H1 viser kun en minimal økning i konsentrasjon. Økningen hos H2 er også meget liten, men økningen ligger allikevel på det dobbelte av konsentrasjonen hos H1. Resultatene for H3 og T1 viser høyere verdier, noe som kan tyde på at disse behandlingene har hatt en effekt på fjerningen av svovelsyre.

Forskjellen i konsentrasjon mellom H1 og H2 kan komme av at treprøven i H2 er forbehandlet med EDTA. Det økte svovelinnholdet kan være et resultat av at EDTA løser opp eventuelle jernsulfater som befinner seg i treprøven, og slik gjør dem mer tilgjengelige for uttrekk. Dette er derimot kun en antakelse, da forskjellen i svovelsyreinnhold mellom H1 og H2 er veldig lite, og det er en mulighet for at forskjellene kun grunner i tilfeldigheter eller feilkilder ved titreringen.

En sammenligning av H2 og H3 viser at en forbehandling med ammonium citrat som kompleksdanner gir en større svovelsyrekonsentrasjon i elektrolytten enn ved forbehandling med EDTA.

Denne forskjellen kan komme av at forbehandlingen med ammonium citrat foregikk over dobbel så lang tid som behandlingen med EDTA (henholdsvis 24 og 48 timer), og har derfor fått lengre tid til å virke og dermed løse opp flere jernsulfater. Valget om å gjennomføre ulike behandlingstider for de 2 forbehandlingene ble gjort på grunnlag av hva som var den anbefalte metoden for den spesifikke kompleksdanner i forhold til hvorvidt



behandlingen ville være skadelig for treet. Forskjellen i behandlingstider for forbehandlingene gjør det vanskelig å avgjøre om det er type kompleksdanner eller behandlingstid som er den avgjørende variabelen.

Men fordi vanntrukket tre ikke bør behandles med EDTA i mer enn 24 timer (Grattan og Clarke 1987:195), vil en behandling med ammonium citrat uansett være å foretrekke fordi behandlingstiden kan strekkes til 2 dager, noe som forsøkene viser fører til en mer effektiv elektroforesebehandling (den gjennomsnittelige svovelsyrekonsentrasjonen er dobbelt så stor hos H3 som hos H2).

Elektroforese med en PEG-løsning som elektrolytt (T1) ga de høyeste målingene av svovelsyrekonsentrasjon. Målingene ligger noe over de verdier oppnådd for de andre behandlingsforsøkene. Dette kan være et resultat av at jernsulfater brytes ned i kontakt med PEG og svovelsyre, men dette er kun en antakelse gjort av Christian Degriigny (pers.komm.02.11.09), og har ikke lyktes å underbygges med andre kilder.

Tabell 4 – Sammenligning med referanseløsninger

	H1	H2	H3	T1
Konsentrasjon etter behandling	0,156	0,213	0,438	1,263
Konsentrasjon i referanseløsning etter behandling	0,125	0,313*	0,513**	0,712
<p>*Løsningen hadde en mørk brun farge etter 10 dager, noe som gjorde titreringen problematisk fordi fargeomslaget ble vanskelig å fastslå.</p> <p>** Løsningen hadde en lys gul farge, noe som gjorde det noe vanskelig å fastslå fargeomslaget.</p>				

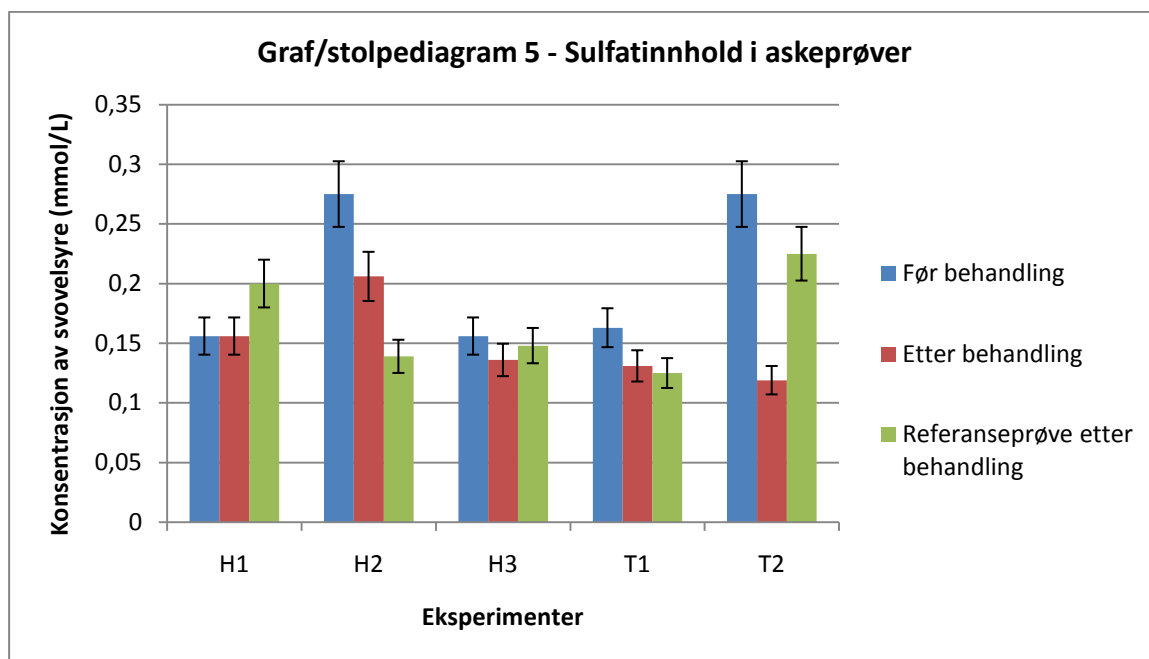
Tabell 4 viser svovelkonsentrasjonen hos elektrolyttene sammenlignet med konsentrasjonen i løsningene som referanseprøvene ble oppbevart i over 10 dager. Som tabellen viser var det problematisk å titrere løsningene for H2 og H3 fordi løsningene allerede hadde en tydelig farge som virket inn på fargeomslaget. Ut fra verdiene antas det at de kan ligge på omtrent de samme verdier som ble oppnådd ved elektroforesebehandling. Ut fra disse resultatene er det derfor sannsynlig at elektroforesebehandlingen ikke hadde noen effekt på fjerning av svovelsyre i forhold til fjerning ved utvasking. Forskjellen mellom konsentrasjonene for H1

og dens referanseløsning er også svært liten, og det kan antas at elektroforesebehandlingen ikke har hatt en stor effekt på fjerningen av svovelsyre.

Forskjellen i konsentrasjoner mellom T1 og dens referanseløsning er merkbar, og dette kan antyde at elektroforesebehandlingen har hatt en effekt på treprøven.

## 5.5 Titrering av askeprøver

Tabell 5 – Svovelskonsentrasjon i askeprøver	
Eksperiment	Konsentrasjon $\text{H}_2\text{SO}_4$ (mmol/L)
H1 før behandling	0,156
H1 etter behandling	0,156
H1 referanseprøve	0,200
H2 før behandling	0,275
H2 etter behandling	0,206
H2 referanseprøve	0,139
H3 før behandling	0,156
H3 etter behandling	0,136
H3 referanseprøve	0,148
T1 før behandling	0,163
T1 etter behandling	0,131
T1 referanseprøve	0,125
T2 før behandling	0,275
T2 etter behandling	0,119
T2 referanseprøve	0,225



Graf/stolpediagram 5 - Sulfatinnhold i askeprøver

Tabell 5 og graf/stolpediagram 3 viser variasjonene i konsentrasjon av sulfater i askeprøvene. Det er lagt inn en markering av en feilprosent på 10 %. Resultatene viser konsentrasjonene for H1, H3 og T1 ligger på omtrentlig samme nivå. Stolpediagrammet viser nivåforskjeller i konsentrasjon hos H1, H3 og T1, men forskjellen er så liten at den kan antas å komme fra feilkilder ved titreringen. Ved analyse av mineralinnhold virker det dermed ikke som om disse behandlingene fungerer.

Behandling H2 viser en nedgang i konsentrasjon før og etter behandling.

Referanseprøven viser derimot at reduksjonen ikke kun er forbeholdt prøven behandlet med elektroforese. Resultatene indikerer dermed at det er forbehandlingen med EDTA som har ført til en svak reduksjon i svovelinnhold.

Resultatene fra behandling T2 viser at konsentrasjonen etter behandling er en del lavere enn konsentrasjonen før behandling. Videre viser resultatene for T2 at konsentrasjonen hos referanseprøven etter behandling har sunket noe i forhold til før konsentrasjonen, men ikke så mye som hos prøven som ble elektroforesebehandlet. Dette kan tyde på at det er behandlingen med bruk av EDTA som elektrolytt som har ført til en svak nedgang i svovelkonsentrasjon.

Dessverre lar ikke denne antakelsen seg sammenligne med resultatene fra titreringen av elektrolyttene fordi titrering av en EDTA-løsning ikke lar seg gjennomføre.

## 5.6 Resultater fra Merckoquant spot-tester

Tabell 6						
Eksperiment	Sulfatinnhold, mg/L $\text{SO}_4^{2-}$			Jerninnhold, mg/L Jern		
	Dag 0	Dag 5	Dag 10	Dag 0	Dag 5	Dag 10
H1	200-400	200-400	200-400	0	0	0
H1 referanse Løsning	200-400	-	200-400	0	-	0
H2	200-400	200-400	200-400	0	< 3	0
H2 referanse løsning	200-400	-	200-400	0	-	0
H3	200-400	200-400	200-400	0	0	0
H3 referanse løsning	200-400	-	200-400	0	-	0
T1	200-400	200-400	200-400	0	3	0

T1 referanse løsning	200-400	-	200-400	0	-	0
T2	200-400	<b>&gt;400</b>	<b>&gt;400</b>		0	0
T2 referanse løsning	200-400	-	200-400	0	-	0
Vann	200-400			0		

I tabell 6 presenteres resultatene fra testene utført med Merckoquant spot-tester for innhold av sulfat og jern i behandlingsløsningene. Spot-testene sammenlignes med en fargeskala på pakken fra produsenten. Fargen på testene for de overnevnte elektrolytter og referanseløsninger var noe svakere enn fargen på pakken, og resultatene vurderes derfor som nærmere 200 enn 400mg/L. Det samme gjelder for testene utført på springvann, som også ligger på 200-400mg/L.

Resultatene for sulfattestene viser at det er kun elektrolyttløsningen for T2 som viser en økning i sulfatinnhold. T2 innebar bruk av EDTA som elektrolytt, og økningen i sulfatinnhold i elektrolytten kan indikere at behandlingen har gitt resultater. Resultatene viser også at økningen i svovelinnhold i løsningen har funnet sted allerede etter 5 dagers behandling.

Testene for konsentrasjoner av jern viste at elektrolyttene i eksperimentene H2 (EDTA-forbehandlet) og T1 (PEG elektrolytt) inneholdt noe jern etter 5 dagers behandling. Spot-testen for H2 elektrolytten viste en svak rosa farge, noe som etter sammenligning med produsentens fargeskala tilsier et jerninnhold over 0mg/L, men under 3mg/L. For T1 elektrolytten viste testen en konsentrasjon på 3mg/L. Etter 10 dagers behandling var konsentrasjonen hos begge elektrolytter sunket til 0mg/L.

For H2 kan denne endringen i jernkonsentrasjon muligens forklares ved å anta at EDTA-kompleksene ikke hadde reagert med alle jernionene i løsningen etter 5 dager, men hadde dannet komplekser med de fleste jernioner innen dag 10, slik at disse ikke var reaktive og dermed ikke fører til utslag på spot-testen. Dessverre ble det ikke gjennomført spot-tester av referanseløsningene etter 5 dager, så det kan ikke fastslås om jerninnholdet er et resultat av elektroforesebehandlingen eller av forbehandling med EDTA.

Endringen i jernkonsentrasjon hos T1 elektrolytten kan muligens forklares ut fra reaksjonen mellom jernsulfater, svovelsyre og PEG, der jernsulfater brytes ned i kontakt med de 2 sistnevnte. Det kan antas at en del jernsulfater er brutt ned ved dag 5 av behandlingen, noe som fører til at jernioner befinner seg løst i elektrolytten. Innen dag 10 er det mulig at de

løse jernionene har trukket mot katoden, slik at de ikke registreres ved spottesting av elektrolytten.

Samlet sett viser resultatene fra Merckoquant testene få endringer i sulfat og jerninnhold, noe som viser at endringene i konsentrasjoner i løsningene for det meste er for lave til å kunne registreres. Dette gjelder spesielt for sulfattesten, fordi den kun registrerer konsentrasjoner ned til 200mg/L, og kun i intervaller på minimum 200mg/L. Spot-testen for jern registrerer konsentrasjoner ned til 3mg/L, og er derfor noe mer anvendelig for tester ved lave konsentrasjoner. Generelt sett er bruk av Merckoquant spot-tester en grov analysemetode, og kan ved lave konsentrasjoner kun brukes i samsvar med mer nøyaktige metoder.

## 5.7 Mineralinnhold

Tabell 7			
Eksperiment	Mineralinnhold (%) før behandling	Mineralinnhold (%) etter behandling	Redusering i mineralinnhold (%)
H1	11,11	4,35	6,76
H1 ref	11,11	11,76	+ 0,65 (økning)
H2	18,18	9,09	9,09
H2 ref	18,18	10,00	8,18
H3	11,11	5,26	5,85
H3 ref	11,11	7,69	3,42
T1	10,00	5,00	5,00
T1 ref	10,00	5,26	4,74
T2	23,81	10,00	13,81
T2 ref	23,81	13,64	10,17

Resultatene presentert i tabell 7 viser at mineralinnholdet reduseres i alle prøvene etter behandling. (For eksakte mål for veiingen og utregningen av mineralinnhold se vedlegg 5). Generelt sett er reduksjonen i mineralinnhold større hos alle elektroforeseprøvene, enn hos de tilsvarende referanseprøver. Dette kan tilsi at elektroforesebehandlingene har trukket ut en noe større andel av de uorganiske komponentene i treet enn behandling uten elektroforese har gjort. Men på grunn av at mineralinnholdet i referanseprøvene kun er en antatt mengde (se kapittel 4.2.3), er det mulig at denne antakelsen kun er et resultat av tilfeldigheter.

En reduksjon i mineralinnhold er ikke nødvendigvis et resultat av behandlingene. Det er mulig at reduksjonene kun er et resultat av variasjoner i mineralinnhold i treet. Men det faktum at samtlige prøver tatt etter behandling viser et lavere mineralinnhold støtter derimot antakelsen av at det er behandlingene som har ført til reduksjonene.

En reduksjon i mineralinnhold betyr ikke nødvendigvis en reduksjon i sulfatinnhold i treet. Den uorganiske andelen i tre består, som nevnt i teorikapittelet, hovedsakelig av kalsium (Ca), magnesium (Mg) og kalium (K), som befinner seg i treet bundet til oksalater ( $C_2O_4^{2-}$ ), karbonater ( $CO_3^{2-}$ ), sulfater ( $SO_4^{2-}$ ), karboksylgrupper ( $-COOH$ ) eller bundet til organisk materiale som pektin (Rowell m.fl. 2005:50). Avhengig av hvor lett disse ulike forbindelsene løser seg i vann, kan det antas at en del av disse kationene trekkes ut av treet og mot katoden i elektroforeseforsøket, noe som vil resultere i et lavere mineralinnhold.

Det kan derimot også antas at kationene ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  og  $K^+$ ) hovedsakelig fjernes fra den siden av treprøven som er eksponert mot katoden. Prøven for asking ble tatt fra overflaten av den siden som var eksponert mot anoden, der det kan antas at det hovedsakelig er anioner som er fjernet. Det finnes selvsagt andre anioner i treet enn sulfat, men disse utgjør mindre enn 20 % av samlet uorganisk mineralinnhold (et tall basert på at kalsium, magnesium og kalium utgjør hele 80 %) (Rowell m.fl. 2005:50). Reduksjonen i mineralinnhold kan dermed være en svak indikasjon på reduksjonen av sulfatinnhold i treet.



Bilde nr 9. Askeprøver etter brenning, før titrering.

## 5.8 Volt, motstand og strømførsel hos eksperimentene

Tabell 8						
Eksperiment	Behandlingsstart	Dag 5	Dag 6	Dag 8	Dag 10	Gjennomsnitt
Hovedeksperiment	26,0V	28,0V	29,0V	29,2V	30,0V	28,5V
Tilleggseksperiment	15,5V	16,0V	16,4V	16,5V	16,5V	16,2V

Tabell 8 viser utviklingen av volt over den 10 dager lange behandlingstiden. Det var noe problematisk å måle ampere på elektroforeseforsøkene fordi strømmen var veldig lav. Det ble derfor antatt at strømkretsene hadde en motstand på 0,1-0,2 M $\Omega$  (megaohm). Motstanden ble ansett å være så høy på bakgrunn av at det dreide seg om 2-3 seriekoblede bad, med elektrolytter av springvann. En utregning ( $V=RI$ ) med utgangspunkt i gjennomsnittlig volt for de 2 strømkretsene, gir en antatt strømføring på 0,14-0,28mA for hovedeksperimentene, og 0,08-0,16mA for tilleggseksperimentene. Denne antakelsen av ampere stemmer noenlunde overens med den lille bevegelse som var mulig å se hos amperemeteret.

Ut fra Ohm's lov, som gir forholdet mellom volt (V), motstand (R) og strøm (I) i ligningen  $V=RI$ , vil økningen i volt i løpet av behandlingsperioden tilsi at motstanden i strømkretsen er redusert. En slik reduksjon kommer trolig av en økning av ioner i elektrolytten slik at dens ledeevne øker. Ionene må komme fra treprøven fordi det ikke finnes andre kilder til ioner i elektroforeseoppsettet. Dette kan være en indikator på at elektroforesen fungerer. Det er derimot også mulig at den økte ionekonsentrasjonen kun er et resultat av diffusjon av ioner i treet ut i løsningen.

## 5.9 XRD analyser

I følge Fors (2008:90,94) er XRD anvendt på treprøver for å påvise krystalline sulfater og jernsalter. Dessverre kunne ikke dette utføres på prøvene sendt til laboratoriet på Tøyen museum. Laboratorteknikker Hans Jørgen Berg hadde ikke tidligere utført XRD-analyser på tre, og han antar at analysene ikke ga resultater fordi det var for lite krystallinsk materiale i prøvene (pers.komm. 09.12.09). Det ble forsøkt å analysere 2 av prøvene, og disse ga utslag i en meget bred, svak amorf topp hos begge prøvene, men det lot seg ikke gjøre å identifisere toppene.

Dette fører til at en analyse av hvordan behandlingene har virket inn på sammensetningen av svovelforbindelser faller bort. Men det viser at XRD analyser på tre ikke nødvendigvis gir resultater.

## **5.10 Sammenligning av resultatene fra de ulike analyser og undersøkelser**

### **5.10.1 Hovedeksperiment 1 – ingen forbehandling (H1)**

Resultatene fra titreringen av behandlingsløsningene for H1 viser ingen markante endringer i svovelsyrekonsentrasjon før og etter behandling, og heller ikke for løsningen brukt på referanseprøven. Dette samsvarer med resultatene oppnådd ved titrering av askeprøver, som heller ikke ga forskjeller i konsentrasjon før og etter behandling, eller hos referanseløsningen. Konsentrasjonene oppnådd ved titreringer av elektrolytt og askeprøve etter behandling med elektroforese stemmer overens med hverandre, da begge ligger på 0,156mmol/L. Dette kan være en indikasjon på at konsentrasjonen i elektrolytt og treprøve har jevnet seg ut, og at en utbytting av elektrolytten ville være hensiktsmessig. På den annen side ligger konsentrasjonen hos treprøven før behandling også på 0,156mmol/L, så sammenhengene mellom konsentrasjonene i elektrolytt og treprøve etter behandling kan være tilfeldige.

Resultatene fra testene utført med Merckoquant viser også at det ikke har skjedd noen endring i svovelsyrekonsentrasjoner før og etter behandling. Undersøkelsen av mineralinnhold viser derimot til en redusering av uorganisk materiale før og etter behandling, men siden sulfat kun utgjør en del av det totale mineralinnholdet er det usikkert om dette virkelig kan knyttes til en reduksjon av sulfat.

### **5.10.2 Hovedeksperiment 2 – EDTA forbehandling (H2)**

For hovedeksperiment 2 viser resultatene for titrering av elektrolytt at svovelsyrekonsentrasjonen øker, og askeprøvene at svovelsyreinnholdet er noe redusert etter 10 dagers behandling. Konsentrasjonene samsvarer også mellom elektrolytt og askeprøve, og ligger på henholdsvis 0,213mmol/L og 0,206mmol/L. Også her kan dette være en indikasjon på at det ville være hensiktsmessig å skifte ut elektrolytten for å oppnå ytterligere reduksjon i treets svovelinnhold.



Merckoquant testene viste ingen endring i sulfatkonsentrasjon, noe som er forventet da endringen er for liten til å kunne registreres på spot-testene. Mineralinnholdet ble redusert i forhold til innholdet før behandling.

### **5.10.3 Hovedeksperiment 3, ammonium citrat forbehandling (H3)**

For hovedeksperiment 3 viser titreringsresultatene fra elektrolytten at svovelsyre konsentrasjonen har økt til det firedobbelte mellom dag 5 og 10 i behandlingsperioden. Disse resultatene understøttes derimot ikke av resultatene fra referanseprøven (samme konsentrasjon som elektrolytten) eller fra asketitreringen, som kun viser til en ytterst svak reduksjon. Titreringen av referanseprøven var derimot problematisk på grunn av farge på løsningen, så det kan hende at konsentrasjonen er feil.

Det er en mulighet for at svovelsyre konsentrasjonen holder seg høyt i de ytre lagene av treet som en følge av at sulfatet trekkes ut mot overflaten på grunn av elektroforesebehandlingen eller grunnet diffusjon ut i referanseløsningene. Dette vil kunne tilsi at behandlingen kan anses å fungere selv om konsentrasjonen i treet forholder seg stabil, så lenge svovelsyre konsentrasjonen i løsningen kan påvises å øke. Dette er kun en antakelse.

Mineralinnholdet i treet reduseres noe for denne behandlingen, men har sammen med T1, en av de laveste reduksjonene, noe som samsvarer med resultatene fra askeprøvene om liten endring i svovelinnehold. Merckoquant testene viste ingen endringer i konsentrasjon for denne behandlingen, noe som kommer av at endringene er for små til å kunne registreres ved spottestene.

### **5.10.4 Tilleggsbehandling 1 – PEG400 elektrolytt (T1)**

Som for H3 viser resultatene for T1 en økning av konsentrasjonen av svovelsyre for elektrolytten etter behandling, og tildels sammenlignet med referanseløsningen, men minimal til ingen reduksjon i svovelinnehold i askeprøvene (en mulig forklaring på dette er nevnt over). Resultatene for askeprøvene samsvarer med en lav reduksjon i mineralinnhold.

Resultatene er derfor noe motstridende for denne behandlingen, og det lar seg ikke avgjøre om behandlingen er en suksess eller ikke. Videre forsøk med denne behandlingen vil være hensiktsmessig.

### **5.10.5 Tilleggsbehandling 2 – EDTA elektrolytt (T2)**

Resultatene fra titreringen av askeprøvene viser en markert nedgang i svovelsyre konsentrasjon etter behandling med elektroforese. Resultatene viser kun en svak reduksjon i konsentrasjon

hos referanseprøven. På grunn av problemer med titrering av EDTA-løsningen ble det ikke oppnådd resultater for svovelsyrekonsentrasjonen i elektrolytten anvendt i eksperimentet. Resultatene fra asketitreringen kan derimot underbygges av resultatene fra Merckoquant testene, som viste en økning i sulfatinnhold fra 200-400mg/L (nærmere 200 enn 400mg/L basert på fargeskala), til et klart utslag på over 400mg/L etter 5 og 10 dagers behandling. Dette tyder på at svovelinnholdet i elektrolytten har økt, og at behandlingen kan antas å fungere.

I forhold til mineralinnhold viser resultatene at T2 oppnår den største reduksjonen etter behandling. Dette kan også sees i sammenheng med resten av resultatene og antyde at behandlingen har ført til en reduksjon i svovelinnhold i treets overflate.

## 5.11 Generelle feilkilder

Arkeologisk vanntrukket tre vil kunne ha ulik grad av nedbrytning både mellom ulike treprøver og innen samme trebit. Variasjonene i nedbrytning vil være et resultat av bevaringsforholdene, selv for trebiter fra samme funn fordi de kan være plassert forskjellig i forhold til hverandre. Men vil også være et resultat av forhold etter utgravning. For eksempel vil bevaringsforholdene kunne føre til variasjoner i svovelinnhold hos en tregjenstand. Denne variasjonen vil, etter utgravning, føre til variasjoner i nedbrytningen som følge av svovelsyreproduksjon. Fordi det er sannsynlig at en slik variasjon i svovelinnhold kan forekomme selv innen en og samme gjenstand, vil det være en mulighet for at prøver tatt av treet før og etter behandling er influert av forskjeller som allerede var tilstede i treet, og ikke av forskjeller kun basert på behandlingens effekt. På den annen side er askeprøvene fjernet fra en relativt stor overflate hos treet, og utslaget som naturlige variasjoner i svovelinnhold i treet ville gitt, kan ha blitt redusert på grunn av prøvenes størrelse.

En mulig feilkilde for bestemmelsen av konsentrasjonen av svovelsyre ved titrering er at tre naturlig inneholder andre typer syrer som blant annet maursyre og oksalsyre, som produseres når cellulose brytes ned (Loc.gov 2006). Det er mulig at naturlige syrer i treet har virket inn på konsentrasjonen av syre påvist ved titrering. For å unngå dette hadde det vært mulig å prøve ut en sulfat-spesifikk titreringsmetode i stedet for den svovelsyre-spesifikke metoden som ble anvendt, for slik å være sikker på at det kun er sulfater som påvises. Denne feilkilden har derimot kun innvirkning på den eksakte konsentrasjonen av svovelsyre i treet, men ikke på forskjeller mellom konsentrasjoner før og etter behandling, da disse vil være influert av naturlige syrer både før og etter behandling.

Som påpekt flere steder i denne oppgaven er titreringsmetoden for bestemmelse av svovelsyreinnhold ikke nøyaktig nok til å kunne påvise en eksakt konsentrasjon. På grunn av de lave konsentrasjonene forekommer fargeomslaget hos indikatoren gradvis, og ekvivalenspunktet er bestemt ut fra en subjektiv vurdering av når løsningen anses å ha skiftet til en unison lys rosa farge. Videre er feilprosenten for titreringene ved de laveste konsentrasjonene oppe i hele 10 %. Titreringsmetoden er derfor ikke eksakt, men kan derimot fortelle noe om relative endringer i konsentrasjonene før og etter behandling. I ettertid innses det at det hadde vært interessant å gjennomføre kvantitative analyser ved bruk av en avansert analyseteknikk som XPS/ESCA, for slik å kunne underbygge resultatene fra titreringene. (På det tidspunkt valget av analysemetoder ble gjort, ble det derimot ansett som mest hensiktsmessig å undersøke sammensetningen av svovelforbindelser med XRD.)

Konklusjoner basert på resultater, vurderinger og analyser følger i neste kapittel.

## 6 Konklusjon

Resultatene for de ulike behandlingene viser at behandling uten forbehandling gir lave til ingen endringer i konsentrasjonen av svovelsyre. Behandles treet først med EDTA viser forsøkene at konsentrasjonen av svovelsyre reduseres noe i treet, samt øker noe i elektrolytten. Behandling med EDTA ser derfor ut til å gi bedre resultater enn mangel på forbehandling gjør, men forskjellene er små.

Resultatene fra eksperimentet der treprøven gjennomgikk en forbehandling med ammonium citrat er noe motstridende, da konsentrasjonen i elektrolytten økte, men konsentrasjonen hos treet holdt seg stabilt. Konsentrasjonen hos referanseprøven lå på samme nivå som elektrolytten, men dette kan komme av problemer med titreringen. Ut fra endringene i konsentrasjonen hos elektrolytten kan dette anses som en lovende metode, men ytterligere uttesting er nødvendig for å utelukke om dette kommer av tilfeldigheter.

Bruk av PEG som elektrolytt ga også motstridende resultater. Basert på konsentrasjonen i elektrolytten virker metoden lovende, da økningen i svovelsvovelsvovelskonsentrasjon er høy. Konsentrasjonen ligger også over konsentrasjonen for referanseprøven. Resultatene for behandlingen i EDTA elektrolytt inkluderer ikke resultater om konsentrasjonen av elektrolytten da dette ikke lot seg utføre. De øvrige resultatene derimot peker alle mot en relativt klar effekt av behandlingen. Resultatene viser også at behandlingen har ført til de største endringene i svovelinnhold blant de uttestede behandlingene.

Behandling i en EDTA elektrolytt kan muligens føre til en mykgjøring av treet. Dette ble ikke observert etter behandlingen, men fordi en praktisk gjennomføring av elektroforese som behandlingsmetode vil måtte innebære en lengre behandlingstid enn 10 dager, kan det antas at det er en fare for at treet skades. Et forslag til videre forskning vil derfor være å forsøke behandling med en elektrolytt av ammonium citrat. Eksperimentet med forbehandling med ammonium citrat viser noe bedre (om enn motstridende) resultater enn forbehandling med EDTA, og det er ikke funnet kilder som sier at lengre behandling med ammonium citrat er skadelig for treet. En slik behandling vil også kunne analyseres ved titrering av elektrolytten.

Generelt sett viser alle eksperimentene antydninger til en effekt i forhold til fjerning av sulfater. Det har derimot ikke lyktes å produsere håndfaste bevis på at behandling med elektroforese fungerer ut fra metodene anvendt i denne oppgaven. Dette kommer blant annet av at det i ettertid ble klart at titreringsmetodene ga noe motstridende resultater, og at det

derfor hadde vært hensiktsmessig å utføre kvantitativ analyse med mer avanserte analysemetoder slik at disse kunne sammenlignes med titreringsresultatene. Dette ble spesielt klart når de forventede resultatene fra XRD-analyser falt bort.

Det antas at det vil være lettere å oppnå bedre og mer håndfaste resultater ved å utføre forsøkene over en mye lengre periode enn 10 dager. For det første ser ut til at endringene i konsentrasjon hos flere av forsøkene først begynner etter 7-9 dager. En behandlingstid på for eksempel 30 dager ville derfor trolig gi bedre resultater i form av høyere konsentrasjoner. Videre forskning innen bruk av elektroforese vil derfor inkludere bruk av avanserte analysemetoder som kan underbygge resultatene fra titreringene, samt en gjennomføring av elektroforesen over en lengre tidsrom for å oppnå sikrere resultater.

# Litteraturliste

Bariyanga, J. 2009. *Hydrolysis*. I Chemistry Encyclopedia Forum, Tilgjengelig fra url:

<http://www.chemistryexplained.com/Hy-Kr/Hydrolysis.html> (02.12.09)

Christensen I., Ottosen, L. M., Jensen, P., Bojesen-Koefted, I., Kutzke H., Braovac S.,

Sandstrøm T. og M. Christensen, 2009. *The use of an electric field for the removal of alum from treated wooden objects*. Tilgjengelig fra url:

<http://www.woodculther.com/wp-content/uploads/2009/09/I-V-Christensen.pdf>  
(01.11.09)

Dinwoodie, J. M. 1989. *Wood: Nature's Cellular, Polymeric Fibre-Composite*, The Maney Publishing, England.

Fors, Y. 2008. *Sulfur-Related Conservation Concerns for Marine Archaeological Wood The Origin, Speciation and Distribution of Accumulated Sulfur with some Remedies for the Vasa*. Doktoravhandling fra Department of Physical, Inorganic and Structural Chemistry. Utgitt av Stockholm University

Fors, Y. 2008b. Sitert i artikkelen: *Sulfur in marine archaeological shipwrecks -- the 'hull story' gives a sour aftertaste*. (Ukjent forfatter), utgitt av Eureka! Science News.

Tilgjengelig fra url:

<http://esciencenews.com/articles/2008/05/16/sulfur.marine.archaeological.shipwrecks.hull.story.gives.a.sour.aftertaste>

Giorgi, R., D. Chelazzi, og P. Baglioni, 2006. *Conservation of acid waterlogged shipwrecks: nanotechnologies for de-acidification*. I Applied Physics A, Materials Science and Processing, nr 83, sider 567-571

Godfrey I. M., Kasi, K., Schneider S. og E. Williams, 2001. *Iron removal from waterlogged ivory and bone*. I Proceedings of the 8<sup>th</sup> ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Stockholm.

- Godfrey I. M., Kasi, K. og V. Richards, 2001b. *Iron Removal from Waterlogged Leather and Rope Recovered from Shipwreck sites*. I Proceedings of the 8<sup>th</sup> ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Stockholm.
- Grattan D. W. og R. W. Clarke, 1987. *Conservation of waterlogged wood*. I Conservation of Marine Archaeological Objects, Pearson C. (red.), Butterworths, London, sider 164-206.
- Hather, J. G. 2000. *The Identification of the Northern European Woods, A guide for archaeologists and conservators*. Archetype Publications, London.
- Hoadley, R. B. 1990. *Identifying Wood, Accurate results with simple tools*. The Taunton Press, Connecticut.
- Hocker E. 2006. *From the Micro- to the Macro-: Managing the Conservation of the Warship, Vasa*. Macromolecular Symposia, Volume 238 Issue 1, Pages 16 – 21. Tilgjengelig fra url: <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/fulltext/112598880/PDFSTART> (02.12.09)
- Huisman, D.J. 2009, *Where does it all start? The origin of reduced sulfur species in marine archaeological wood*. I Proceedings of the 10<sup>th</sup> ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Amsterdam.
- Hutchings, J. 2003. *Water, detergents and chelating agents, i Back to Basics*. Utgitt av Metals Section of the UKIC.
- IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), 2003. *Fenton reaction*. I IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Tilgjengelig fra: <http://www.iupac.org/goldbook/FT06786.pdf> (13.12.09).
- Jenssen, V. 1987. *Conservation of wet organic artefacts excluding wood*. I Conservation of Marine Archaeological Objects, Pearson C. (red.), Butterworths, London, sider 122-163.

- Jørgensen, G. 1989. Træ, struktur, nedbrytning og identifikasjon. Konservatorskolen, Det Kongelige Danske Kunstakademi, København.
- Keene, S. og C. Orton, 1985, *Stability of treated archaeological iron: an assessment*. I *Studies in Conservation* nr 30, sider 136-142.
- Loc.gov 2006, *The Deterioration and Preservation of Paper: Some Essential Facts*. Publisert av The library of Congress. Tilgjengelig fra:  
<http://www.loc.gov/preserv/deterioratebrochure.html> (11.12.09).
- Matero, F. G. og A. A. Tagle 1995, *Cleaning, Iron Stain Removal, and Surface Repair of Architectural Marble and Crystalline Limestone: The Metropolitan club*. I *Journal of the American Institute for Conservation*, Volum 34, Nr 1, Artikkel 4 (side. 49 til 68).
- Sandstrøm, M., Jalilehvand, F., Persson, I., Gelius, U., Frank, P. og I. Hall-Roth, 2002, *Deterioration of the seventeenth-century Warship Vasa by internal formation of sulphuric acid*. *Nature* 415, sider 893-897.
- Sandstrøm, M., Jalilehvand, F., Damian, E., Fors Y., Gelius U. og M. Jones. 2005. *Sulfur accumulation in the timbers of King Henry VIII's warship Mary Rose: A pathway in the sulfur cycle of conservation concern*. I *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Volum 102, No 40, sider 14165-14170.  
 Tilgjengelig fra url: <http://www.pnas.org/content/102/40/14165.full.pdf> (15.10.09)
- Selwyn, S. og McKinnon W.R, 2006, *Removing charged species from porous archaeological material: diffusion, electromigration, electrophoresis and electro-osmosis in fully immersed objects*. I *Reviews in conservation* No.7, sider 83-93.
- Tissue, B. M. 2000. *Acid-Base titrations* Utgitt av The Chemistry Hypermedia Project, On-line resources for students, educators, and scientists. Tilgjengelig fra:  
<http://www.files.chem.vt.edu/chem-ed/titration/acid-base-titration.html> (10.11.09).



## **Personlig kommunikasjon**

Hans Jørgen Berg, Laboratorieteknikker ved Tøyen Museum, personlig kommentar på mail, den 09.12.09

Susan Braovac, Konservator ved Kulturhistorisk museum. Personlig kommentar, den 12.11.09

Mikkel Christensen, kjemiker (stipendiat) ved Universitetet i Oslo, konserveringsavdelingen. Personlig kommentar 05.11.09,

Christian Degrigny, doktorgrad i analytisk kjemi. Personlig kommentar på mail den 02.11.09.

# Vedlegg

## Vedlegg 1

### Forundersøkelse for bruk av alkalimetrisk titrering på lave konsentrasjoner av svovelsyre.

Løsninger av kjente konsentrasjoner svovelsyre ble forsøkt titrert mot ulike konsentrasjoner av NaOH.

Titrering	Konsentrasjon ved titrering, i mol/L	Kjent konsentrasjon, i mol/L
0,5 % svovelsyre mot 1M NaOH	0,09	0,08
0,1 % svovelsyre mot 1M NaOH	0,016	0,018
0,01 % svovelsyre mot 0,1M NaOH	0,0016	0,0018
0,01 % svovelsyre mot 0,00125M NaOH	0,0015 og 0,0013	0,0018

Resultatene viser at det lar seg gjøre å titrere ned til konsentrasjoner på 0,01 % svovelsyre, noe som tilsvarer 0,0018 mol/L eller 1,8mmol/L. Resultatene fra elektrolyttene ligger noe under denne konsentrasjonen, men fordi dette forsøket ble gjennomført før eksperimentene ble satt i gang, ble det gjort en antakelse på at svovelsyrekonsentrasjonen lå rundt 0,01 %, og titreringer for lavere konsentrasjoner enn dette ble ikke gjennomført.

Titring ble også testet ut på elektrolytten til H3 etter 5 dagers behandling. Det ble utført 5 titreringer, der alle resultatene lå på omtrentlig samme verdier:

Titreringsforsøk	Antall ml NaOH	Konsentrasjon av svovelsyre i mmol/L
1	2,6	0,16
2	2,1	0,13
3	2,5	0,15

4	2,6	0,16
5	2,3	0,14

På grunnlag av disse resultatene ble det valgt å gjennomføre titreringer av elektrolytter og behandlingsløsninger mot NaOH med en konsentrasjon på 0,00125M.

## Vedlegg 2

### Forundersøkelse for bruk av alkalimetrisk titrering på askeprøver

En askeprøve ble anvendt til uttesting av titrering. Prøven ble delt i 2, og hver halvpart ble løst i 10 ml vann. Prøvene ble deretter plassert ved ulike temperatur i 12 timer. Den ene prøven ble oppbevart i romtemperatur, den andre ble oppbevart ved 60 grader. Deretter ble hver prøve igjen delt i 2 (2 x 5 ml). Hver 5 ml ble vannet ut til den til sammen ble 50ml. 1 dråpe fenolftalein ble deretter tilsatt, og prøveløsningen ble titrert mot 0,00125M NaOH.

Prøve	Titring nr	Antall ml NaOH	Svovelsyrekonsentrasjon
Prøve ved romtemperatur	1	2,4	0,03
	2	2,1	0,02
Prøve ved 60 grader	1	8,8	0,11
	2	9,5	0,12

Resultatene fra titreringen av prøvene ble deretter sammenlignet. Det viste seg at svovelinholdet var høyere i prøvene som ble oppbevart ved 60 grader, noe som vil si at det varme vannet lettere trekker ut sulfatene enn vann ved romtemperatur. Basert på dette ble det bestemt å utføre titreringen av askeprøvene ved bruk av ekstraksjon i 10ml vann ved 60 grader i 12 timer. Det ble senere gått bort fra å vanne ut løsningene til 50ml, da dette ikke hadde noen hensikt og titreringen ble gjennomført med prøveløsninger på 10ml.

### Vedlegg 3

**Tabell over antall ml anvendt titrant ved titreringene av elektrolytter**

Eksperiment	Titring nr	Antall ml NaOH ved dag 5	Antall ml NaOH ved dag 7	Antall ml NaOH ved dag 9	Antall ml NaOH ved dag 10
H1	1	0,80	1,0	2,4	2,4
	2	0,90	0,9	2,5	2,6
H2	1	1,2	1,3	2,3	3,8
	2	1,0	1,2	2,2	3,4
H3	1	2,5	3,5	5,2	6,4
	2	2,1	3,7	5,0	6,9
T1	1	4,5	6,7	16,0	18,2
	2	6,6	6,5	20,0	20,3
T2	1	-	-	-	-
	2	-	-	-	-

## Vedlegg 4

Omregningen fra antall milliliter anvendt titrant til svovelsyrekonsentrasjon er basert på den balanserte likningen for reaksjonen mellom svovelsyre og natriumhydroksid:



Reaksjonslikningen gir molforholdet  $1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 2 \text{ mol NaOH}$ .

Stoffmengden av NaOH gis ved:

$$\text{NaOH (ml)} \times \text{konsentrasjonen av NaOH (mol/L)} \\ = \text{stoffmengde NaOH (mol)}$$

Stoffmengden av  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i følge molforholdet halvparten av stoffmengden av NaOH:

$$\frac{\text{Stoffmengde NaOH (mol)}}{2} = \text{Stoffmengde H}_2\text{SO}_4 \text{ (mol)}$$

For å finne konsentrasjonen (mol/L) av svovelsyre i løsningen, deles stoffmengde på antall liter svovelsyreløsning.

$$\frac{\text{Stoffmengde H}_2\text{SO}_4 \text{ (mol)}}{\text{antall L svovelsyreløsning}} = \text{mol/L svovelsyre}$$

Alle konsentrasjonene av svovelsyre gis i millimol pr liter (mmol/L), på grunn av de lave konsentrasjonene.

## Vedlegg 5

### Resultater fra veiing av askeprøver, samt utregning av mineralinnhold

Før behandling									
	Vekt før asking (g)				Vekt etter asking (g)				% mineral innhold
Prøvenr.	Digel	Digel +prøve	Digel, prøve +lokk	Prøve	Digel	Digel +prøve	Digel, prøve + lokk	Prøve	Vekt etter asking/vekt før asking x 100 %
1	15,42	16,60	33,18	1,18	15,42	15,45	33,02	0,02	1,69
2	14,03	14,13	29,48	0,10	14,02	14,03	29,38	0,01	10,00
3	15,06	15,28	27,15	0,22	15,06	15,10	26,96	0,04	18,18
4	15,22	15,43	27,03	0,21	15,22	15,27	28,87	0,05	23,81
5	15,36	15,69	28,19	0,33	15,36	15,41	27,90	0,05	15,15

Etter behandling									
	Vekt før asking (g)				Vekt etter asking (g)				% mineral innhold
Prøvenr.	Digel	Digel +prøve	Digel, prøve +lokk	Prøve	Digel	Digel +prøve	Digel, prøve +lokk	Prøve	Vekt etter asking/vekt før asking x 100 %
1	15,42	15,65	27,40	0,23	27,18	15,43	15,42	0,01	4,35
2	14,13	14,35	24,87	0,22	24,67	14,16	14,14	0,02	11,76
3	15,22	15,41	29,66	0,19	29,48	15,27	15,22	0,05	9,09
4	14,02	14,22	28,23	0,20	28,03	14,03	14,02	0,01	10,00
5	13,87	13,97	24,66	0,10	24,57	13,88	13,87	0,01	5,26
6	16,12	16,29	26,74	0,17	26,58	16,14	16,12	0,02	7,69
7	14,23	14,33	26,39	0,10	26,30	14,24	14,23	0,01	5,00
8	15,36	15,49	29,20	0,13	29,09	15,37	15,36	0,01	5,26
9	15,27	15,46	29,84	0,19	29,67	15,28	15,27	0,01	10,00
10	15,06	15,28	30,52	0,22	30,33	15,09	15,06	0,03	13,64

## Vedlegg 6

### Før og etter bilder av de behandlede askeprøvene

Bildene er tatt i noe ulikt lys før og etter behandling. I virkeligheten var det ingen synlig forskjeller i farge etter behandling.



**H1 før behandling (og før oppdeling)**



**H1 etter behandling**





**H2 før behandling**



**H2 etter behandling**



**H3 før behandling (og før oppdeling)**



**H3 etter behandling**



**T1 før behandling**



**T1 etter behandling**



**T2 før behandling**



**T2 etter behandling**